

**Strukturelles Kleben im Flugzeugbau:  
Plasmainduzierte Grenzflächenphänomene in CFK-  
Klebverbindungen und deren Auswirkungen auf  
mechanische Eigenschaften**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Dr.-Ing.**

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der  
Universität Augsburg

von

**Nicole Metzler**

Augsburg, Oktober 2017





Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael Kupke

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ursel Fantz

Prüfer: Prof. Dr. rer. nat. Markus Sause

Prof. Dr.-Ing. Ulf Breuer

Tag der mündlichen Prüfung: 15.03.2018





*Für meine Tochter Emily*



*„Wissenschaft ist Irrtum auf den neusten Stand gebracht“*

*LINUS C. PAULING (1901-1994)*

## Danksagung

Während der Entstehung der Arbeit haben mir viele Menschen ihre Unterstützung zuteilwerden lassen, bei denen ich mich hiermit herzlich bedanken möchte. Ohne deren Mithilfe hätte die Arbeit nicht in dieser Art und Weise entstehen können. Ich konnte sowohl auf ausgiebige fachliche und mentale Unterstützung als auch auf Hilfe bei der Organisation und Planung der Arbeit bauen. Daher möchte ich im Folgenden den vielen Kollegen, Studenten, Diskussionspartnern und Freunden meinen Dank aussprechen:

Zu allererst richtet sich mein größter Dank an mein Team, Katharina Dantonello, Franziska Otto, Matthias Rossmeier und Dustin Young, die es ermöglichten, durch ihr außergewöhnliches Engagement und ihre stete Leistungsbereitschaft diese Arbeit in einem Zeitraum von unter zwei Jahren entstehen zu lassen. Die gemeinsame Forschung an einer Thematik und der intensive Zusammenhalt innerhalb des Teams waren für mich eine große Bereicherung.

Des Weiteren möchte ich den vielen Kollegen der Universität Augsburg danken, die mir ihre Zeit, ihre Energie und ihre Ideen geschenkt haben. Der fachliche Austausch, die zielführenden Diskussionen und Anregungen waren sehr gewinnbringend, während der Themenfindung als auch für die Weiterentwicklung der Arbeit. Insbesondere bedanke ich mich bei:

- dem Lehrstuhl für Festkörperchemie, für die Bereitstellung der Niederdruckplasmaanlage, vor allem bei Andreas Schaller für Einweisung und Hilfestellung bei der Anlagenbedienung sowie Literatur zu diesem Themengebiet.
- der Arbeitsgruppe Experimentelle Plasmaphysik von Prof. Dr.-Ing. Ursel Fantz, für die umfangreiche fachliche Unterstützung zu meiner Thematik und die zahlreichen Anregungen im Rahmen des Projektseminars „Plasmen in Forschung und Industrie“. Hierbei möchte ich im speziellen, Dr. Roland Friedl für die optische Plasmaspektroskopie an der ADP-Anlage, das Korrekturlesen meiner Kapitel und die detaillierten Diskussionen zum Thema der Plasmaphysik, meinen Dank aussprechen.
- dem Lehrstuhl für Experimentalphysik II, besonders Dr. Judith Moosburger-Will und Matthias Bauer für die Durchführung und Interpretation von XPS-Messungen und den intensiven Austausch hinsichtlich des Prozesses der Festkörperdiffusion, sowie Dr. Robert Horny für die Unterstützung bei den rheometrischen Messungen und Dr. Aladin Ullrich für die Anfertigung von AFM-Messungen.
- der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Markus Sause des Instituts für Materials Resource Management und seinem Team, für die allumfassende Unterstützung bei der Durchführung der mechanischen Materialuntersuchungen, speziell bei Stefan Schmitt und Katja Ziebe-Eifler, sowie Dr.-Ing. Andreas Monden und Philipp Potstada für Hilfestellungen bei den DCB und ENF-Versuchen und den Erläuterungen der Berechnungsgrundlagen.
- PD Dr. Georg Eickerling vom Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften, für die Durchführung und die umfangreiche Interpretation der ATR-FTIR-Messungen, sowie für die zahlreichen Anregungen bezüglich weiterer Untersuchungsmöglichkeiten.
- Prof. Dr. Helmut Karl vom Lehrstuhl für Experimentalphysik IV, für die Durchführung und Auswertung der Dektak-Profilometer-Messungen.

Außerdem möchte ich dem UniMento Team der Universität Augsburg meinen Dank ausdrücken, für die umfassende Betreuung während der Anfangsphase der Arbeit. In erster Linie an Prof. Dr. Malte Peter, Julia Koloda und Diana Tatu, die mich im Prozess der Themenfindung motiviert und bestärkt haben.

Weiterhin möchte ich ein großes Lob an die Teilbibliothek Naturwissenschaften aussprechen, Christine Eugster, Gabriele Bihler und Franz Zimmermann haben keinen Weg und keine Mühe gescheut, mich mit Fachliteratur aus allen deutschen Bibliotheken zu versorgen, sogar nachts und zwischen den Feiertagen.

Die Versorgung mit CFK-Prüfkörpern von stets gleichbleibender höchster Qualität verdanke ich Andreas Metzler vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt ZLP Augsburg, ebenso wie die Mithilfe und den Beistand bei sämtlichen Problemstellungen, die während der Anfertigung der Arbeit auftraten.

Unser Industriepartner, die Firma DELO Industrie Klebstoffe GmbH, unterstützte mich mit zahlreichen Ratschlägen, Informationen und Diskussionen bezüglich Wechselwirkungsreaktionen von Klebstoff-Additiven und stellte mir während meines gesamten Bearbeitungszeitraums Arbeitsmaterialien zur Verfügung. Dafür möchte ich namentlich Dr.-Ing. Ralf Hose, Constantin Mons, Kay Förster, Dr. Timo Anselment und Kilian Raucheisen meinen Dank aussprechen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Michael Kupke, der es mir ermöglichte, an seinem Lehrstuhl zu promovieren und mir jegliche Freiheiten, Unterstützung und Förderung bei der Themenfindung und Bearbeitung gewährte. Durch seine umfangreiche Betreuung hatte ich ebenfalls die Gelegenheit auf die Anlagentechnik und das fundierte Knowhow des DLR – Zentrum für Leichtbauproduktionstechnologie – in Augsburg zugreifen zu dürfen.

Letztendlich möchte ich Prof. Dr.-Ing. Ursel Fantz für die Zweitbetreuung und das Interesse an meiner Arbeit herzlich danken.

# Inhalt

<b>Danksagung .....</b>	<b>IV</b>
<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>Stand der Technik im Flugzeugbau .....</b>	<b>4</b>
<b>1 Zielsetzung Abschnitt I .....</b>	<b>11</b>
<b>2 Eingesetzte Werkstoffe .....</b>	<b>12</b>
2.1 Materialien und Werkstoffe .....	12
2.2 Prüfkörperfertigung .....	14
<b>3 Grenzflächen und Benetzung .....</b>	<b>16</b>
3.1 Oberflächenenergie und Grenzflächenspannung .....	16
3.1.1 Phänomene an Phasengrenzen .....	17
3.1.2 Physikalische Bindekräfte und Wechselwirkungen .....	18
3.2 Sorptionsprozesse an Festkörper-Oberflächen .....	19
3.2.1 Adsorptionsvorgang .....	20
3.2.2 Adsorptionsisotherme .....	21
3.2.3 Bedeutung der Adsorption für Festkörper-Grenzflächen .....	21
3.2.4 Diffusionsprozesse in Festkörpern .....	22
3.3 Benetzungsvorgänge .....	25
3.3.1 Spreitungsverhalten .....	26
3.3.2 Zusammenhang Benetzung und Oberflächenenergie .....	27
3.4 Kontaktwinkel- und Oberflächenenergieermittlung .....	28
3.4.1 Methoden .....	29
3.4.2 Zusammenhang Oberflächenenergie und Adsorption .....	30
<b>4 Grundlagen der Plasmaphysik .....</b>	<b>31</b>
4.1 Der vierte Aggregatzustand .....	31
4.1.1 Begriff/Definition .....	31
4.1.2 Plasma-Erzeugung .....	32
4.2 Plasmaeigenschaften und Parameter .....	34
4.2.1 Ionisierungsgrad .....	34
4.2.2 Debye-Abschirmung und Plasmafrequenz .....	35
4.2.3 Elektronendichte und mittlere freie Weglänge .....	36

4.2.4	Stoßprozesse .....	37
4.2.5	Vorgänge im Plasma .....	38
4.3	Nichtgleichgewichtsplasmen .....	39
4.3.1	Niederdruckplasma .....	40
4.3.2	Atmosphärendruckplasma .....	42
4.3.3	NDP und ADP im Vergleich .....	44
4.4	Einfluss von Plasmen auf Oberflächen .....	45
4.4.1	Modifizierungseffekte .....	45
4.4.2	Oberflächen-Reaktionen und Wechselwirkungen .....	48
4.4.3	Einfluss von Sauerstoff-Plasmen auf Oberflächen .....	51
4.4.4	Einfluss auf die Oberflächenenergie .....	53
4.4.5	Alterungseffekte .....	55
<b>5</b>	<b>Versuchsdurchführung und Ergebnisse Abschnitt I .....</b>	<b>56</b>
5.1	CFK-Reinigung (Vorbehandlung) .....	56
5.2	Niederdruckplasma-Behandlung .....	58
5.2.1	Generatorleistung .....	58
5.2.2	Einfluss von Behandlungsdauer und Druck .....	59
5.2.3	Einsatz von Umgebungsluft als Arbeitsgas .....	61
5.3	Atmosphärendruckplasma-Behandlung .....	62
5.3.1	Einfluss der Frequenz .....	62
5.3.2	Einfluss der Plasma Cycle Time .....	63
5.3.3	Einfluss des Düsenabstands .....	64
5.3.4	Einfluss der Aktivierungsgeschwindigkeit .....	66
5.3.5	Untersuchung von Behandlungstemperatur und Mehrfachaktivierung .....	68
5.3.6	Untersuchung der Alterungseffekte .....	70
5.3.7	Spektroskopische Untersuchung .....	72
5.4	Vergleich von NDP mit ADP-Behandlungen .....	74
5.4.1	Prozess .....	74
5.4.2	XPS .....	75
5.4.3	Topographie .....	76
5.4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	78
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick Abschnitt I .....</b>	<b>81</b>
<b>7</b>	<b>Anlagentechnik .....</b>	<b>83</b>

7.1	Kontaktwinkelmessgerät DSA25 .....	83
7.2	Atmosphärendruck-Plasmaanlage OPENAIR® - RD1004 .....	85
7.3	Niederdruck-Plasmaanlage Femto Duo - Tetra 30 .....	87
7.4	Weitere Anlagen/Gerätschaften .....	89
<b>8</b>	<b>Abbildungsverzeichnis Abschnitt I .....</b>	<b>91</b>
<b>9</b>	<b>Literatur Abschnitt I .....</b>	<b>94</b>
<b>1</b>	<b>Zielsetzung Abschnitt II .....</b>	<b>101</b>
<b>2</b>	<b>Prinzip Haftung und Haftfestigkeit .....</b>	<b>102</b>
<b>3</b>	<b>Haftvermittler .....</b>	<b>104</b>
3.1	Wirkmechanismus .....	104
3.2	Vor- und Nachteile .....	106
3.3	DELO - SACO SIL E® .....	107
<b>4</b>	<b>Primer .....</b>	<b>108</b>
4.1	Vor- und Nachteile .....	108
4.2	Redux® 119 .....	109
<b>5</b>	<b>Versuchsdurchführung und Ergebnisse .....</b>	<b>110</b>
5.1	Oberflächenenergie von Primer und Haftvermittler .....	110
5.2	Zugscherfestigkeit .....	113
5.3	Flüssiger Haftvermittler/Primer vs. Plasma-Aktivierung .....	115
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick Abschnitt II .....</b>	<b>117</b>
<b>7</b>	<b>Abbildungsverzeichnis Abschnitt II .....</b>	<b>118</b>
<b>8</b>	<b>Literatur Abschnitt II .....</b>	<b>119</b>
<b>1</b>	<b>Zielsetzung Abschnitt III .....</b>	<b>123</b>
<b>2</b>	<b>Adhäsion .....</b>	<b>124</b>
2.1	Adhäsionsmechanismen .....	125
2.2	Adhäsionsmodelle .....	126
<b>3</b>	<b>Kohäsion .....</b>	<b>130</b>



<b>4</b>	<b>Strukturelle Klebstoffe.....</b>	<b>131</b>
4.1	Reaktionsprinzip .....	133
4.2	Verwendete Klebstoffe.....	133
4.3	Klebstoffalterung.....	135
<b>5</b>	<b>Versuchsdurchführung und Ergebnisse.....</b>	<b>139</b>
5.1	Nachweis der Diffusion über die Kontaktwinkelmessung.....	140
5.1.1	Einfluss der Schichtdicken 160-1000 $\mu\text{m}$ .....	141
5.1.2	Vergleich Klebstoff A gefüllt vs. ungefüllt .....	149
5.1.3	Diffusionsverlauf und Diffusionsmodell .....	151
5.1.4	Interpretation und Zusammenfassung der Ergebnisse .....	153
5.2	Mechanische Untersuchungen.....	154
5.2.1	Zugscherfestigkeit .....	155
5.2.2	Alterungsverhalten.....	158
5.2.3	DCB (Mode I) .....	159
5.2.4	ENF (Mode II).....	160
5.2.5	Interpretation und Zusammenfassung der Ergebnisse .....	161
5.3	Chemische Elementanalyse (XPS und ATR-FTIR).....	162
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick Abschnitt III .....</b>	<b>165</b>
<b>7</b>	<b>Anlagentechnik und Untersuchungsmethoden .....</b>	<b>167</b>
7.1	Zugscherversuche und Aramis-Dehnungsmessungen .....	167
7.2	DCB und ENF.....	170
7.2.1	DCB – Double Cantilever Beam ( $G_{IC}$ ) .....	171
7.2.2	ENF – End-Notched-Flexure ( $G_{IIC}$ ) .....	172
7.3	XPS und ATR-FTIR .....	174
<b>8</b>	<b>Abbildungsverzeichnis Abschnitt III .....</b>	<b>175</b>
<b>9</b>	<b>Literatur Abschnitt III.....</b>	<b>177</b>
	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>182</b>
	<b>Literatur .....</b>	<b>186</b>



## Einleitung

Derzeit werden im Flugzeugbau vorwiegend Nieten und Bolzen als favorisierte Verbindungselemente eingesetzt. Dieses ist bedingt durch eine hohe Schadenstoleranz (wie z.B. die Risstopperfunktion) und die sichere Integration in den Fügeprozess. Dennoch stehen die zahlreichen Vorteile dieser Technologie, wie hohe Betriebssicherheiten, ausgezeichnete Montageeigenschaften und vielseitige Einsatzmerkmale einigen erheblichen Nachteilen gegenüber. Klassische Verbindungselemente des Flugzeugbaus, die sogenannten Hi-Loks, erfordern viele zusätzliche Prozessschritte, welche die Zykluszeit des Fertigungsablaufs merklich beeinflussen. So müssen die zu fügenden Bauteile zunächst fixiert, gebohrt, demontiert und anschließend entgratet werden. Erst nach einer Beschichtung der Bohrungen mit Korrosionsschutz, kann die eigentliche Positionierung und Fügung der Bauteile vorgenommen werden. Auf Grund dieses erheblichen Zeit- und Personalaufwands zuzüglich hoher Kosten für Verbindungselemente, hat die Technologie des Klebens im Bereich der Luftfahrt ein immer größer werdendes Interesse erlangt. Anfänglich als ergänzendes, die Nietverbindung stabilisierendes Fügeverfahren angewandt, rücken die umfangreichen Vorzüge und die Aussicht auf Zeit-, Kosten- und Gewichtseinsparungen, die Klebtechnik als alleiniges Fügeverfahren in den Vordergrund. Jedoch bedürfen auch die klebtechnischen Anwendungen einigem Optimierungsaufwand, um serienmäßig reproduzierbare und dauerhaft zuverlässige Verklebungen zu gewährleisten. Dazu gehört neben der Auswahl der geeigneten Klebstoffform – film-, folien- oder pastenförmig – auch eine Fertigungsprozess unabhängige, qualitativ hochwertige Vorbehandlung der zu fügenden Bauteile.

Zurzeit dominiert der Einsatz von Filmklebstoffen, da sich diese einfach und in stets gleichbleibender Schichtdicke automatisiert verarbeiten lassen. Häufig für großflächige Strukturbauteile eingesetzt, erfordert diese Art der Klebverbindung die Autoklav-Technologie, welche durch den immensen Zeit- und Kostenaufwand die klebtechnischen Anwendungen auf wenige Bereiche reduziert. Neuerdings stellen kalthärtende, zweikomponentige strukturelle Klebstoffe eine interessante Alternative dar, die entweder ohne Temperaturbeaufschlagung oder unterhalb Temperaturen bis 60°C ohne Autoklav-Einsatz zur Aushärtung gebracht werden können. Da die Verarbeitungs- und Aushärtetemperatur hingegen oft die charakteristische Materialfestigkeit des Klebstoffs bestimmen, müssen kalthärtende Systeme mit vergleichbaren rheologischen und mechanischen Funktionalitäten entwickelt werden. Zudem müssen diese ebenso eine schnelle Verarbeitbarkeit und gleichbleibende Qualität garantieren. Wird gleichzeitig eine Vorbehandlung der zu fügenden Bauteile in Betracht gezogen, spielt auch hier die Integration in den laufenden Produktionsablauf eine bedeutende Rolle. Diese soll neben den gewünschten Modifizierungseffekten, wie z.B. Reinigung der Fügepartner oder Erhöhung der Polarität, die Verbindungsfestigkeit steigern, eine Schädigung der Werkstoffe ausschließen und zugleich kosteneffizient anwendbar sein. In einigen Bereichen der Luftfahrt wird zu diesem Zweck bereits die Atmosphärendruckplasma-Behandlung serienmäßig eingesetzt. Plasmajet-Anlagen, als Ein- oder Mehrdüsensysteme, können in Verbindung mit der modernen Robotertechnologie auch geometrisch komplizierte Bauteile mit reproduzierbaren Parametern aktivieren. Somit lassen sich Verklebungen hinsichtlich ihrer Adhäsions- und Haftfestigkeit optimieren, sowie die Tragfähigkeit und Beständigkeit der Fügung vervollkommen. Die positiven Auswirkungen der Plasmabehandlung von Fügepartneroberflächen sind weitläufig bekannt, trotzdem sind die Ursachen und die stattfindenden Reaktionen und Vorgänge im Grenzschichtbereich noch nicht vollständig geklärt und verstanden.

Die vorliegende Dissertation widmet sich dem Ziel, die Aufklärung der chemisch-physikalischen Vorgänge und Phänomene in der Grenzfläche plasmaaktivierter, verklebter Fügepartner zu unterstützen und anhand dieser Reaktionen die Bedeutung von Adhäsion und Kohäsion für den Zusammenhang der Verbundfestigkeit einer Verbindung darzulegen. Des Weiteren soll diese Ausarbeitung das herausragende Potential der Plasmabehandlung aufzeigen und dazu dienen, die gewonnenen Erkenntnisse für die Weiterentwicklung der Klebtechnologie, insbesondere für die Substitution von Nitelementen nutzbar zu machen.

Zur Gewährleistung einer besseren Übersichtlichkeit der komplexen Thematik, wird die Arbeit in drei Abschnitte unterteilt, welche aufeinander aufbauen aber auch getrennt voneinander betrachtet werden können. **Abschnitt I** beginnt mit einer Parameterstudie für einen kohlenstofffaserverstärkten Kunststoff (CFK) aus luftfahrtzertifiziertem Faser- und Matrixmaterial. Es werden zwei Methoden der Plasmaaktivierung untersucht, das Niederdruck- und das Atmosphärendruckplasma, deren Einfluss über die Veränderung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenenergie sichtbar gemacht wird. Als Fazit dieser Parameterstudie sollen sich definierte Behandlungsparameter (z.B. Geschwindigkeit, Düsenabstand, Behandlungsdauer, Plasmafrequenz, und weitere) ergeben, die bei dem oben genannten Material maximale polare Oberflächenenergieanteile hervorrufen und folglich die Voraussetzung für eine hochwertige Adhäsionsqualität schaffen. Ergänzend dazu, werden Prozessstabilität und Wirtschaftlichkeit der beiden Verfahren im Hinblick auf die spätere Integration in den Fertigungsprozess analysiert. **Abschnitt II** beinhaltet die Untersuchung eines strukturellen Klebstoffs in Verbindung mit zwei verschiedenen haftvermittelnden Substanzen. Ein Haftvermittler basiert auf Silan, der andere auf Keton. Der ketonbasierte Haftvermittler verfügt über eine Luftfahrtzertifizierung, ist jedoch nur in Verbindung mit metallischen Fügepartnern erprobt. Im Rahmen von Zugscherprüfungen soll die Wirkungsweise der Haftvermittler im Grenzflächenbereich der Klebverbindung sichtbar gemacht werden und in Kombination mit einer Plasmaaktivierung, die Auswirkungen auf die Adhäsionseigenschaften demonstrieren. Daraus lässt sich die Aussage treffen, ob gasförmige oder flüssige grenzflächenaktive Substanzen eine höhere Verbundfestigkeit erzielen. **Abschnitt III** beschäftigt sich zunächst mit der Auswahl eines neuen, geeigneten strukturellen 2K-Epoxidklebstoffs für Luftfahrtanwendungen und vergleicht diesen mit einem weitgehend ähnlichen, bereits zertifizierten Material. Hierzu erfolgt die Aufteilung der Untersuchung in zwei Bereiche. Zu Beginn werden die, bei beiden Klebstoffen beobachteten Diffusionsphänomene anhand vier verschiedener Klebschichtdicken mit Hilfe der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenenergie detektiert. Anschließend werden Zugscherprüfungen und bruchmechanische Tests (Double Cantilever Beam und End-Notched-Flexure) durchgeführt, deren mechanische Eigenschaften und spezifische Bruchbilder sich mittels der beschriebenen Diffusionsphänomene interpretieren lassen. Zudem zeigen die, an die Luftfahrtnorm AITM 1-0053 angelehnten Alterungsversuche der Klebverbindungen, den Einfluss von Plasmaaktivierungen auf die Veränderung der mechanischen Materialeigenschaften auf. Ebenfalls werden die durch Plasma hervorgerufenen Veränderungen im Grenzflächenbereich der Verklebung durch die Aramis 3D-Verformungsanalyse sichtbar gemacht und bekräftigen die Erkenntnisse der bruchmechanischen Untersuchungen. Aufbauend auf den vorhergehenden Abschnitten, soll somit ein Verständnis für die Ursache von hohen Adhäsions- und Kohäsionsfestigkeiten geschaffen werden und ferner Möglichkeiten veranschaulichen, Grenzflächenreaktionen bewusst für spezifische Eigenschaften von Klebverbindung einsetzen zu können.

Die Vorgehensweise zur Erreichung der Ziele der einzelnen Abschnitte ist in Abbildung I (Gliederung der Dissertation) graphisch dargestellt.

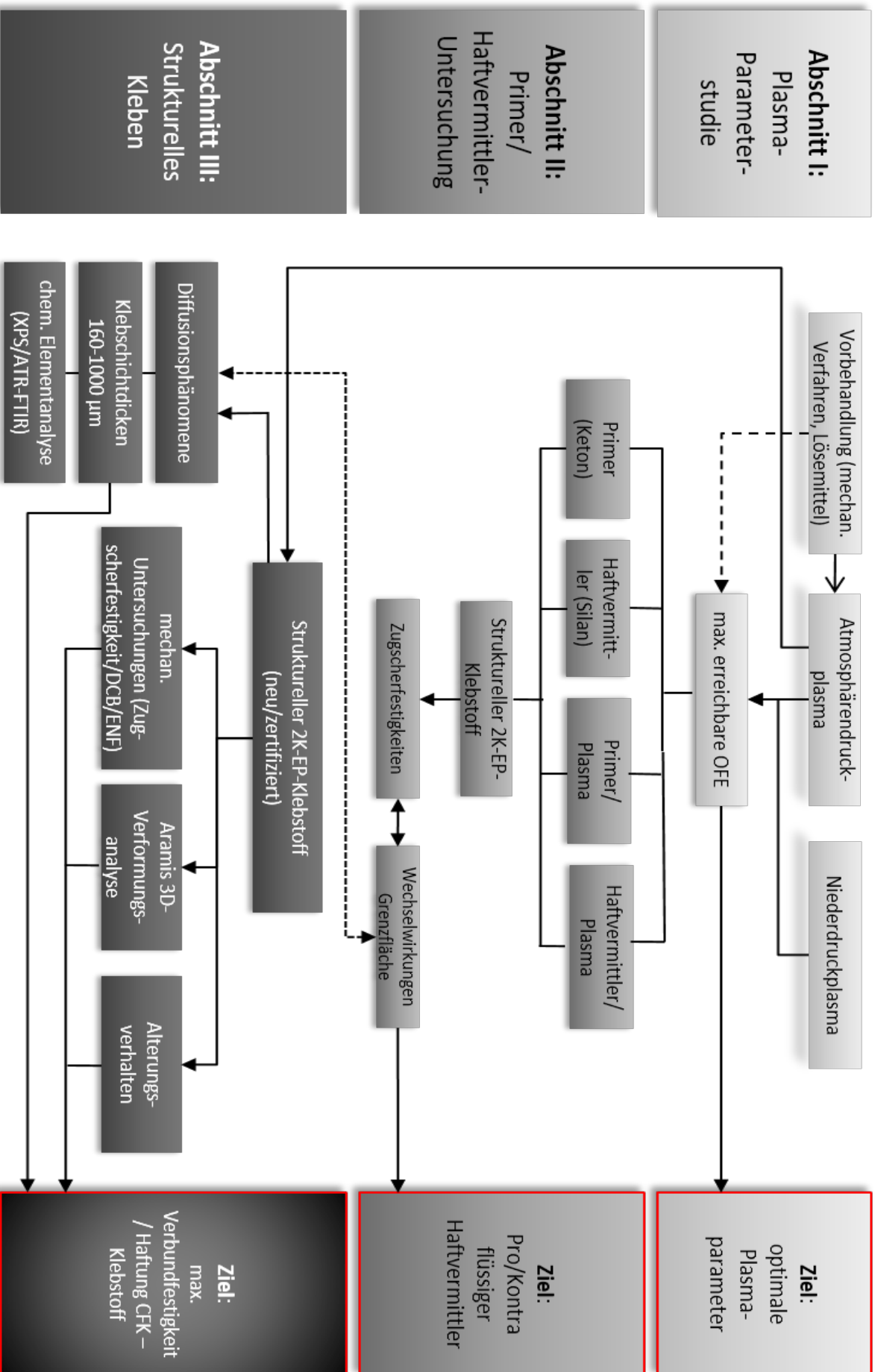


Abbildung I Gliederung der Dissertation

## Stand der Technik im Flugzeugbau

Im Flugzeugbau existieren seit jeher hohe Anforderungen an die konstruktive Gestaltung und die Hochwertigkeit verwendeter Strukturbauteile. Bei einem geringen Eigengewicht sollen Flugzeuge hohe Ladekapazitäten, sowie lange Lebenszyklen bei gleichzeitig hoher Schadenstoleranz gewährleisten [BUN05], [BRE16]. Demzufolge gelten in der Luftfahrt zahlreiche Vorschriften und Voraussetzungen, welche von Primärstrukturbauteilen erfüllt werden müssen. Neben Kriterien, wie hohe Festigkeit und Steifigkeit, Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit, müssen geeignete Bauteile insbesondere ein geringes spezifisches Gewicht aufweisen [BRE16]. Eine Reduzierung des Flugzeuggewichts ist mit Kostensenkungen durch Treibstoffeinsparungen und Verringerungen der CO<sub>2</sub>-Emissionen bei zusätzlich höheren zurücklegbaren Distanzen verbunden. Diese Kostenvorteile durch Gewichtsreduzierungen werden den Mehrkosten für Material- und Fertigung gegenübergestellt. Der Mehrwert für jedes eingesparte Kilogramm beträgt, je nach Flugzeugart und Treibstoffpreis, etwa 1000 Dollar [SCH07], [WIE09], [NEI14], [BRE16].

Die Anforderungen und Zielsetzungen im Bereich der Luftfahrt müssen sich stetig an die veränderten ökologischen, ökonomischen und sozialen Erwartungen anpassen. So wichen z.B. die Visionen „Higher, Further, Faster“ den Prinzipien wie „Cost, Comfort, Convenience und Choice“ [EUR01], [BRE16]. Zukunftsweisend ist in diesem Zusammenhang die Vision 2020 sowie der Flightpath 2050, welche Themen wie geringere Kosten, bessere Qualität sowie höhere Sicherheits- und Umweltstandards innerhalb der Luftfahrt fokussieren [EUR01], [EUR11].

Um den gestiegenen Anforderungen des Marktes und der Gesellschaft gerecht werden zu können, erfordert es einen hohen Forschungs- und Entwicklungsaufwand für neue bzw. verbesserte Werkstoffe und Fertigungstechnologien. Trotzdem nahmen die Ausgaben für Forschung & Entwicklung in den letzten Jahren ab (im Jahr 2010 etwa 12% des Umsatzes) [EUR01], [EUR11]. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Einführung neuer Materialien und Technologien für die Luftfahrtindustrie mit großen Herausforderungen verbunden ist. Der Zertifizierungsvorgang für neue Prozesse oder Werkstoffe für Primärstrukturbauteile wird nach anspruchsvollen Normen und Abfolgen durchgeführt und kann mehrere Jahre in Anspruch nehmen [BRE16]. Alle erforderlichen Werkstoffeigenschaften, wie Festigkeits- und Materialkennwerte bis hin zum Alterungsverhalten der Werkstoffe müssen bekannt sein, um die Eignung für Strukturbauteile zu bewerten und in weiteren Schritten Materialstandards und Fertigungstechnologien definieren zu können [TSE14], [SCH15], [BRE16].

### Werkstoffe im Flugzeugbau

Auf Grund ihres hervorragenden Eigenschaftsprofils haben sich Hochleistungswerkstoffe wie kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) neben den bestehenden metallischen Anwendungen fest etabliert [BUN05], [SCH07], [HEN11]. In Bezug auf die geforderten Materialeigenschaften werden für tragende Strukturen Titan und Aluminiumlegierungen, glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) und duromere CFK-Bauteile eingesetzt [DEP02]. Seit einiger Zeit kommen auch Aluminium-GFK-Laminat (GLARE) zum Einsatz [AIR05]. Dabei sollen alle Werkstoffe hohe Temperaturbeständigkeiten, ein geringes spezifisches Gewicht und ausgezeichnete Festigkeiten und Steifigkeiten aufweisen [BRE16]. Ebenso ist die Medienbeständigkeit der Werkstoffe gegenüber Wasser, Salzwasser, Kerosin, Skydrol<sup>1</sup>, Enteisern und organische Lösungsmitteln von großer Wichtigkeit.

Mehr als 90 % der Faserverbundstrukturen bestehen aus einem epoxidbasierten Matrixmaterial [DEP02]. Eingesetzt werden dürfen jedoch nur zertifizierte Matrixmaterialien, wie das einkomponentige Epoxidharzsystem HexFlow®RTM6, welches über diverse Vorteile wie spezifische mechanische Eigenschaften, geringe Feuchtaufnahme und ein stabiles Verhalten bei Temperaturwechselbelastung verfügt (Abschnitt I,

---

<sup>1</sup> Skydrol: Hydraulikflüssigkeit mit Additiven auf Phosphat-Ester-Basis [SCH13].

Kap. 2.1) [GUR16], [HEX16]. Mittlerweile kommen im Flugzeugbau Epoxidharze auch vielfach als Klebstoffe zum Einsatz. Im Jahr 1960 wurden Epoxidklebstoffe erstmalig in einem Militärflugzeug der US-Firma Consolidated Vultee Aircraft Corporation (Convair B-58) verwendet [ABB10]. Heutzutage werden Klebstoffe auf Epoxidbasis für strukturelle Anwendungen genutzt, um beispielsweise Rotorblätter oder Strukturaufbauten wie das Seitenleitwerk im Airbus A380, Stringer oder auch Triebwerksverkleidungen zu verkleben. Zu den verklebten Strukturbauteilen aus RTM6-CFK gehören unter anderem Komponenten wie Slats und Flaps (Klappen der Flügelvorder- und Hinterkanten). Im Wesentlichen werden jedoch filmförmige, warmhärtende Epoxidharze mit Trägermaterialien in Gewebe- und Mattenform genutzt, die mithilfe der Autoklav-Technik verarbeitet werden können [DEP02], [FER10], [BRO12] [VER12].

Kalthärtende zweikomponentige Systeme, die auf Grund ihrer niedrigen Verarbeitungstemperatur geringere mechanische Eigenschaften mit sich bringen, finden in strukturellen Bereichen bisher selten Anwendung. Allerdings bietet sich für die Luftfahrt durch den Einsatz zweikomponentiger Epoxidharzklebstoffe ein großes Entwicklungspotential außerhalb des Bereichs der Autoklav-Technik. Klebstoffe, die bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis 60°C vernetzen und vergleichbare Festigkeiten und Beständigkeiten zu warmhärtenden Materialien aufweisen, werden in diesem Zusammenhang entscheidend sein. Zusätzlich sollen dabei Aspekte wie geringe Umweltbelastungen und unkritische Gesundheits- und Sicherheitskriterien erfüllt sein [FER10], [BRO12], [VER12]. Eine Neuentwicklung von Klebstoffen gestaltet sich dahingehend als kompliziert, da Klebstoffe nicht eigens für die Anwendung bei Faserverbundwerkstoffen entwickelt werden, sondern gleichermaßen auch für metallische Komponenten geeignet und dabei beide Werkstoffgruppen zuverlässig miteinander verbinden sollen [FER10].

## Fügetechnologien im Flugzeugbau

Die geeignete Fügetechnologie für Faserverbundwerkstoffe wird in Abhängigkeit des eingesetzten Matrixmaterials, der strukturellen Anforderung an die Fügung, sowie der vorhandenen Anlagentechnik und Infrastruktur gewählt. Ziel ist dabei immer eine langlebige und zuverlässige Fügeverbindung sicherzustellen [FER10].

Die *Federal Aviation Regulation* (FAR) sowie weitere Behörden stellen zu diesem Zweck Sicherheitsanforderungen an Fügeverbindungen struktureller Bauteile für Luftfahrtanwendungen. Darin enthaltene Bewertungen hinsichtlich mechanischer Materialeigenschaften, Produktionsqualitäten und Design sollen dazu beitragen, unbeabsichtigtes Versagen von Werkstoffen oder deren Verbindungsqualität während des Lebenszyklus eines Flugzeugs zu verhindern. Dementsprechend üben diese Regulierungen einen großen Einfluss auf die Dimensionierung von Fügeverbindungen aus, so dass die Flugzeugstrukturen nicht beliebig den ökonomischen Bedingungen der Industrie angepasst werden können [FED98]. Darüber hinaus sind im Flugzeugbau getroffene Designentscheidungen häufig von Kosten- und Gewichtseinsparungen getrieben. Vor diesem Hintergrund entwickelte sich neben dem etablierten Fügeverfahren des Nietens, die Klebetechnologie als weitere relevante Verbindungsmöglichkeit für faserverstärkte duomere Strukturbauteile [FER10], [BRO12], [HIN13].

Die beiden Fügetechnologien, Nieten und Kleben, zeichnen sich aufgrund ihres Eigenschaftsprofils, durch spezifische Vor- und Nachteile aus. Nieten stellen angesichts zahlreicher Vorteile, wie des hohen Automatisierungsgrads, Temperaturfestigkeiten und Betriebssicherheiten<sup>2</sup>, sowie langjähriger Erfahrungen, die dominierende Fügetechnologie im Flugzeugbau dar. Dem gegenüber stehen das hohe Gewicht und der immense Kostenaufwand der einzelnen Fügeelemente [BRE16]. So enthält ein modernes Passagierflugzeug etwa 3,5 Millionen Nitelemente, welche durch die Notwendigkeit der Überlappung der Fügepartner, neben dem zusätzlichen Gewicht auch einen erhöhten Platzbedarf mit sich bringen [BRO12], [BRE16]. Ferner bewirkt die Vorlochung der Fügepartner eine Schwächung bzw. Schädigung der Werkstoffe und begünstigt auftretende Spannungskonzentrationen im Verbund, woraus abnehmende Langzeitbeständigkeiten resultieren [FER10],

---

<sup>2</sup> Weitere Vor- und Nachteile von Nietverbindungen können der Literatur [STE93], [EHR04], [FEL14] entnommen werden.



[HIN13]. Daraus entwickelte sich die Kombination von Niet- und Klebverbindungen, um maximale Betriebsfestigkeiten erzielen zu können. Mit der Zeit ersetzte die Klebtechnologie einige Anwendungsgebiete für Nietverbindungen, mit dem Effekt, dass nunmehr wirkende Kräfte flächig und gleichmäßig übertragen, Spannungskonzentrationen minimiert und die Lebensdauer der Bauteile erhöht werden konnte. Weitere Vorteile wie Gewichts- und Kostenreduzierungen rückten diese Fügetechnologie weiter in den Vordergrund<sup>3</sup>. Zum Beispiel lassen sich durch klebtechnische Anwendungen 10-15 % des Strukturgewichts gegenüber dem Einsatz von Nietelementen einsparen. Als notwendige Bedingung zur Implementierung der Klebtechnik als alleiniges Fügeverfahren, stellen jedoch die Konstruktion und das Design der Fügung wesentliche Parameter dar. Neben der Einhaltung der strukturellen Anforderungen, muss die Dimensionierung der Verbindung eine minimale Fehlerwahrscheinlichkeit während der Bauteilfertigung garantieren. Dieses ist aufgrund von auftretenden Qualitätsschwankungen des Fügeprozesses nicht vollständig sichergestellt und erfordert weiteren Forschungs- und Optimierungsbedarf. Des Weiteren stellen fehlende Reparaturkonzepte von Strukturbauteilen eine zusätzliche Hürde bei der Implementierung der Klebtechnologie dar [FER10], [BRO12], [HIN13], [KÖR16], [UDA16]. Vor allem die Luftfahrtindustrie möchte zukünftig die Vorteile der Klebtechnik nutzen und in zahlreichen Anwendungen einsetzen. Voraussetzung hierfür sind die Entwicklung eines stabilen und reproduzierbaren Klebprozesses im Fertigungsumfeld, die Konzeptionierung von Reparaturmethoden sowie die Optimierung zerstörungsfreier Prüfmethoden [FER10], [SCH15].

## Oberflächenbehandlungen im Flugzeugbau

Um eine hochwertige Verklebung mit stabilen mechanischen Eigenschaften über den gesamten Lebenszyklus der Fügeverbindung zu gewährleisten, ist der Einsatz geeigneter Oberflächenvorbehandlungsmethoden unabdingbar. Gleichzeitig erfordern notwendige Kosteneinsparungen im Luftfahrtsektor die Reduzierung von einzelnen Oberflächenbehandlungsschritten und eine Integration in den Fertigungsprozess [FER10]. Als ein gängiges Verfahren nach dem Laminieren hat sich die Verwendung von Abreißgewebe (Peel Ply) etabliert (Abschnitt I, Kap. 2.1), welches als letzte Schicht des Faserverbundaufbaus eine saubere Oberfläche mit einer moderaten Rauigkeit sicherstellt [WAC09], [FER10], [PAU15], [BRE16]. Andererseits besteht die Gefahr, dass mittels dieser Behandlungsmethode unerwünschte Rückstände auf der Fügepartneroberfläche zurückbleiben und die Adhäsionsqualität nachteilig beeinträchtigen. Nach *B. Flinn, M. Phariss et al.*, sowie nach *J. Holtmannspötter et al.* müssen das Abreißgewebe, der Klebstoff und die Fügepartner stets als aufeinander abgestimmtes Gesamtsystem betrachtet werden. Nur wenn dieses berücksichtigt wird, lassen sich Oberflächenbehandlungen effizient in den Herstellprozess integrieren [PHA05], [HAR05], [FLI06], [BRO12], [HOL13]. Mechanische Oberflächenbehandlungsverfahren wie Sand- oder Kugelstrahlen bilden weitere „State-of-the-art“-Methoden des Flugzeugbaus. In Abhängigkeit von Strahlmittel, Behandlungswinkel- und Geschwindigkeit kann eine große wirksame Klebfläche mit vorteilhaften oberflächenenergetischen Zuständen erzeugt werden. Dabei rufen eine zu lange oder zu intensive Behandlung jedoch Faserschädigungen und ausgeprägte Harzabträge hervor, die folglich die Verbundfestigkeit herabsetzen [PAR05], [WOL10]. Eine der erfolgversprechendsten Behandlungsmethoden zur Modifizierung von Fügepartneroberflächen ist nach *R. Wolf et al.* und *S.J. Park et al.* das Atmosphärendruckplasma (ADP) [PAR05], [WOL10]. Vor allem für Anwendungen in der Luftfahrt könnte die ADP-Behandlung eine wichtige Rolle einnehmen, da sich großflächige Faserverbundbauteile automatisiert und reproduzierbar behandeln lassen [KIM03], [FER10]. Trotz des umfangreichen Potentials der Plasmatechnologie kommt dieses Verfahren bisher nur in Militärflugzeugen (Eurofighter) zum Einsatz, dort werden je nach Geometrie, größere aber auch kleinere Bauteile aktiviert. In der zivilen Luftfahrt sind derzeit lediglich forschungsbedingte plasmagestützte Prozesse im Einsatz [FER10]. Eine Implementierung mit definierten Standards, die jeweils in Abhängigkeit des behandelten Materials festgelegt werden müssen, wird eine lange Zeit in Anspruch nehmen. Nichtsdestotrotz existieren bereits viele

---

<sup>3</sup> Weitere Vor- und Nachteile von Klebverbindungen sind u.a. in der Literatur [HEN92], [BRO12], [RAS12] angeführt.



Forschungsvorhaben und laufende Projekte mit dem Ziel, die Atmosphärendruckplasma-Behandlung in den Fertigungsprozess geklebter, strukturell tragender CFK-Bauteile fest zu integrieren.

In diesem Rahmen beschäftigt sich die vorliegende Arbeit zunächst mit einer Parameterstudie ADP-behandelter CFK-Prüfkörper aus luftfahrtzertifizierten Faser- und Matrixwerkstoffen. Aufbauend auf den definierten Parametern wird die Kombination der Plasmaaktivierung mit einem im Flugzeugbau gängigen Haftvermittler betrachtet. Anschließend wird der Einfluss der Atmosphärendruckplasma-Behandlung auf die sich ausbildenden Adhäsions- und Kohäsionskräfte in einer CFK-Klebverbindung untersucht. Dabei liefern stattfindende Wechselwirkungsvorgänge im Grenzflächenbereich, sowie mechanische Materialkennwerte der Fügepartner, Informationen über die Verbundfestigkeit plasmaunterstützter CFK-Klebverbindungen.



## **Abschnitt I**

### **Plasma- Aktivierung**

## Abkürzungen

AC	Alternating current (Wechselstrom)
ADP	Atmosphärendruckplasma
AFM	Atomic force microscope/ Rasterkraftmikroskop
C-Atome	Kohlenstoffatome
CFK	Kohlenstoff-Faserverstärkter-Kunststoff
CT	Computertomographie
DC	Direct current (Gleichstrom)
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
LF	Low Frequency
LMWOM	low-molecular-weight-oxidized-molecules
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NDP	Niederdruckplasma
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
OF	Oberfläche
OFE	Oberflächenenergie
OH- Gruppen	Hydroxylgruppen
RF	Radio Frequency
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
VOC	volatile organic compounds/ flüchtige organische Verbindungen
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy/ Röntgenphotoelektronenspektroskopie

# 1 Zielsetzung Abschnitt I

Der Abschnitt I beschreibt den Einfluss von Plasmaaktivierungen auf die Höhe der Oberflächenenergie und die Qualität der Benetzbarkeit.

Dabei stellt zunächst die Überprüfung der Notwendigkeit von vorangehenden Reinigungsmethoden einen wichtigen Aspekt dar. Viele industrielle Fertigungs- und Bearbeitungsprozesse führen zu der Entstehung von Rückständen aus Schmierölen, Trennmitteln oder Additiven, welche einen nachfolgenden Klebvorgang bezüglich seiner Benetzbarkeit und Haftqualität nachteilig beeinträchtigen. Überwiegend werden mechanische Abtragungsverfahren, wie Schleifen und Strahlen, aber auch chemische Methoden, wie Reinigung mit Lösungsmitteln oder Alkoholen genutzt. Speziell bei Faserverbundwerkstoffen können Abtragungsverfahren den Faser-Matrix-Verbund in seiner Stabilität schwächen und die mechanischen Eigenschaften reduzieren. Auch chemische Behandlungen stehen im Verdacht, die Oberflächenstruktur des Materials hinsichtlich seiner chemisch-physikalischen Zusammensetzung zu verändern. Daher widmet sich der vorliegende Abschnitt zu Beginn dieser Thematik.

Das Hauptaugenmerk liegt jedoch in dem Vergleich der beiden Plasmaaktivierungsverfahren Niederdruck- und Atmosphärendruck bezüglich ihrer Prozess- und Anlagenparameter und der Definition der für das verwendete RTM6-CFK-Material relevanten Einflussgrößen. Dazu gehören bei der Niederdruckplasma-Behandlung neben der Behandlungsdauer, die Generatorleistung und die Druckverhältnisse. Für die Atmosphärendruck-Behandlung stellen die Aktivierungsgeschwindigkeit und der Abstand zwischen Probekörper und Plasmadüse die primären Parameter dar. Aber auch sekundäre Parameter wie Frequenz, Plasma-Cycle-Time und Anzahl der Aktivierungswiederholungen werden betrachtet und auf Relevanz überprüft. Die Ergebnisse sollen die Aktivierungsqualität über die Höhe der Oberflächenenergie widerspiegeln, welche einen Zusammenhang mit dem Adhäsionsverhalten aufzeigt.

Des Weiteren werden die Anlagenparameter der beiden Verfahren hinsichtlich Effizienz der Plasmaaktivierung und Integrationsfähigkeit in bestehende Prozessketten beurteilt.

Um den Adhäsionserfolg auch dauerhaft gewährleisten zu können, ist ein Verständnis für die an der Oberfläche stattfindenden chemisch-physikalischen Reaktionen und Wechselwirkungen dringend erforderlich. In diesem Zusammenhang werden die Grenzflächenreaktionen an den Phasengrenzen Festkörper/Gas/Flüssigkeit erläutert und mit den durch Plasma induzierten Reaktionen in Verbindung gebracht. Dieses wird in nachfolgenden Abschnitten eine Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf den Zusammenhang zwischen Adsorptions-Diffusions- und Adhäsionsverhalten ermöglichen. Für ein tiefergehendes Verständnis der Grenzflächenreaktionen werden im speziellen XPS-Messungen, die Veränderungen an der CFK-Oberfläche sichtbar machen und eine Plasma-Spektrometrie die Zusammensetzung des Plasmas darlegen. Ferner wird der Einfluss der Plasmabehandlung auf die Oberflächentopographie als auch auf die Haltbarkeit der Aktivierung geprüft, welche Rückschlüsse über die Haftqualität zulassen.

Die gewonnenen Erkenntnisse werden mit bereits bestehendem Wissen über diese Thematik verglichen und diskutiert und sollen dem Leser vor allem den immensen Umfang und die vielfältigen Einflüsse von Plasmaaktivierungen auf CFK-Oberflächen vor Augen führen.

## 2 Eingesetzte Werkstoffe

Da die nachfolgend beschriebenen Versuche sich möglichst nah an der gängigen Luftfahrtpraxis orientieren, werden Verbrauchsmaterialien, Versuchsaufbauten, Prüf- und Fertigungsverfahren in Abhängigkeit von deren Luftfahrttauglichkeit eingesetzt. Dabei wird auf interne Informationen von Airbus, Hexcel, sowie verschiedenen DLR-Standorten zurückgegriffen.

### 2.1 Materialien und Werkstoffe

**Faserhalbzeug:** Für die Herstellung der CFK-Prüfkörper finden Kohlenstofffasern in Form von vier Lagen biaxi-alem 12k-Gelege Anwendung. Das Gelege der Firma Saertex besteht aus dem Filamentgarn mit der Bezeichnung Tenax-E-HTS40 F13. Die HTS-Faser ist eine Weiterentwicklung der bereits in den 1980er Jahren luftfahrtzertifizierten HTA-Faser, wobei das HT für die Eigenschaft „High Tenacity“ steht. HT-Fasern zeichnen sich durch sehr hohe mechanische Eigenschaften unter Zug- und Druckbelastung (Zugfestigkeit 3950 MPa) aus. Die HTS-Faser enthält eine höhere Filamentanzahl als die Standard-HT-Faser [TOH16], [SWI16]. Die Flächen- gewichte betragen bei 0/90° 557 g/cm<sup>3</sup> und bei ± 45° 540 g/cm<sup>3</sup>.

**Matrixmaterial:** Zum Einsatz kommt das luftfahrtzertifizierte 1k-Epoxidharzsystem RTM6 von der Firma Hexcel. Dabei handelt es sich um ein warmhärtendes System aus Epoxid und Amin, welches bereits fertig gemischt und entgast vorliegt.

Im Allgemeinen wird Epoxidharz durch die Umsetzung von Di- oder Polyphenolen (Bisphenol-A) mit Epichlorhydrin in einer Polyaddition zu Polyglycidethern hergestellt [BRA09], [HEX16]. Das gebildete Epoxidharz weist eine oder mehrere endständige, reaktionsfreudige Epoxidgruppen auf, die als Dreiering (ein Sauerstoffatom mit zwei C-Atomen) vorliegen [LAH11]. Dieser kann durch die Anlagerung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen (z.B. Säuren, Phenolen, Alkoholen, Aminen) geöffnet werden, wobei eine Hydroxylgruppe entsteht. Wiederrum kann diese Hydroxylgruppe mit anderen Epoxy- oder funktionellen Gruppen reagieren [MEY07], [HOF15] und auch für die Einbringung reaktiver Gruppen über die Plasmaaktivierung eine wichtige Rolle spielen.

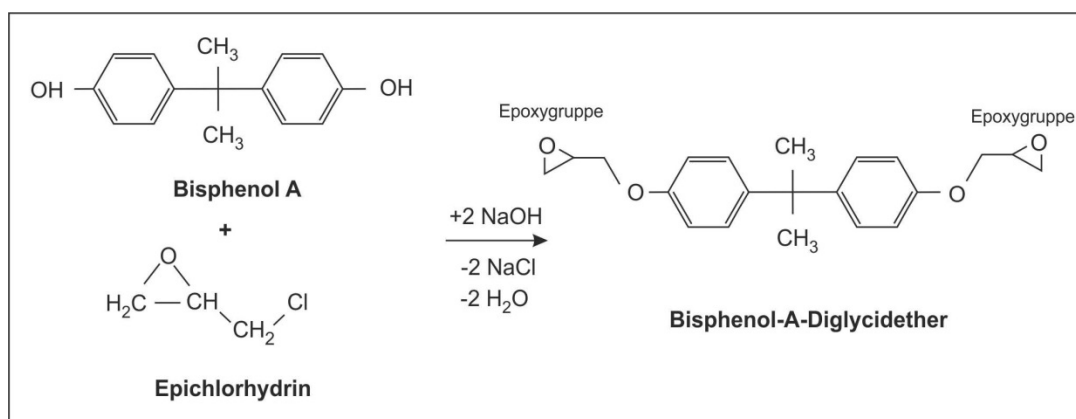


Abb. 1 Polyaddition von Bisphenol-A mit Epichlorhydrin zu Epoxidharz (Diglycidether), angelehnt an [BRA09]

Das RTM6 ist aus einer speziellen Epoxidkomponente, dem Tetraglycidyl-methylendianilin (TGMDA) sowie den beiden aromatischen Aminhärtern Methylen-bis-(2,6-diethylanilin) (MDEA) und Methylenbis(2-Isopropyl-6-Methylanilin) (M-MIPA) zusammengesetzt. Die Zusammensetzung wird mit 30-60 % des Epoxids und

10-40 % des Härters angegeben [HEX16]. Während der Aushärtung reagiert das TGMDA mit den Amingruppen der Härter zu sekundären Aminogruppen, woraus letztendlich ein makromolekulares Netzwerk gebildet wird [RIC15].

Die TGMDA-Komponente des Epoxids ist für die herausragenden mechanischen Eigenschaften des RTM6, wie z.B. Festigkeit, Steifigkeit, Abriebfestigkeit [ROS16], sowie die gute thermische und mechanische Beständigkeit bei hohen Einsatztemperaturen verantwortlich. Diese Komponente stellt den wesentlichen Unterschied zu anderen Epoxidharzen dar und ist daher für die hohen Materialkosten verantwortlich.

Nachteile des RTM6 sind in erster Linie die hohe Gesundheitsgefahr des TGMDA, welches auf Grund seiner Reaktivität nicht nur mit den Aminen des Härters reagiert, sondern auch erwiesenermaßen mit den Aminosäuren des menschlichen Körpers karzinogene Mutationen hervorrufen kann [DEL17]. Anwendungstechnische Nachteile des Materials beziehen sich auf Grund seiner Sprödigkeit überwiegend auf Handling und Verarbeitung. Das eingesetzte 1k-System erfordert zur Gewährleistung der Haltbarkeit und uneingeschränkten Verarbeitbarkeit eine Tiefkühlung bei -20°C, um chemische Vernetzungsreaktionen zu unterbinden. Die Verarbeitungstemperatur von 70 bis 80°C darf bei tiefgeköhltem Material nicht durch eine Ofen-Erwärmung erreicht werden, da eine inhomogene Temperaturverteilung innerhalb des Harzgebundes zu unkontrollierten exothermen Reaktionen im Randbereich des Harzvorratsbehälters führen kann [MEY07], [HEX16]. Die inhomogene Temperaturverteilung kommt durch die geringe Wärmeleitfähigkeit des RTM6 zustande und bewirkt starke Schwankungen der Harzviskosität [MEY07], die den Verarbeitungsprozess erschweren können. Der erforderliche Temperaturverlauf für die RTM6-Bauteilfertigung kann Abb. 3 in Kap. 2.2 entnommen werden. Allgemein empfiehlt sich eine langsame Angleichung der Harztemperatur an die Raumtemperatur für etwa 24h.

**Weitere Hilfsstoffe:** Dazu gehören Verbrauchsmaterialien der Prüfkörperfertigung, wie Trennmittel, Fließhilfe, Abreißgewebe und Vakuumfolie. Auf Grund nachweisbarer und schwer zu entfernender Rückstände durch PTFE-oder siliziumenthaltende Abreißgewebe (z.B. Super Release Blue, Fa. Precision Fabrics Group Inc., wie es u.a. bei Airbus genutzt wird) [HOL13], wird auf ein Abreißgewebe derselben Firma zurückgegriffen, welches frei von als Trennmittel agierenden Substanzen ist. Weitere Materialien werden in Anlehnung an die Verwendung in bereits etablierten Serienprozessen der Luftfahrtindustrie ausgewählt und sind in [DAN17] angeführt.

## 2.2 Prüfkörperfertigung

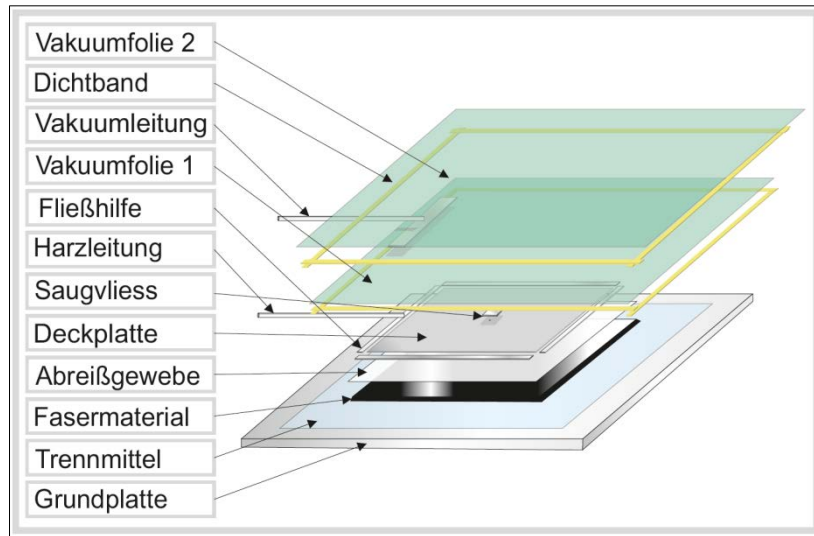


Abb. 2 Skizze Vakuumaufbau Prüfkörperfertigung angelehnt an das SLI-Verfahren

Da die gefertigten Prüfkörper eine Dicke von  $2,2 \text{ mm} \pm 0,25 \text{ mm}$  aufweisen sollen, werden vier Faserlege in symmetrischer Anordnung mit der Lagenorientierung  $[+45^\circ/-45^\circ; 90^\circ/0^\circ; 0^\circ/90^\circ; -45^\circ/+45^\circ]$  auf eine eingetrennte Aluminium-Heizplatte mit externer Steuer- und Regeleinheit platziert. Die Reihenfolge der Positionierung der Verbrauchsmaterialien ist mittels Abb. 2 dargestellt.

Als Fertigungsverfahren wird ein Vakuuminfusionsverfahren, angelehnt an das SLI-Verfahren (Single Line Injection) eingesetzt, welches im Jahr 2000 durch das DLR Institut „Faserverbundleichtbau-und Adaptronik“ patentiert wurde. Im Vergleich zu anderen Vakuum-Infusionsverfahren, wie dem VARI (Vacuum assisted resin Infusion) und dem VAP (Vacuum assisted process), zeichnet sich das SLI-Verfahren durch die Verwendung derselben Leitung für die Evakuierung des Faserlagenaufbaus und die anschließende Infusion des Matrixmaterials aus.

Das Standard-SLI-Verfahren erfolgt unter Einsatz eines Autoklaven, in welchem der Vakuumaufbau inklusive Fasermaterial temperiert und mit Druck beaufschlagt werden kann [MET14], daher wird in dem hier durchgeführten Versuchsaufbau von „angelehnt an das SLI-Verfahren“ gesprochen.

Für ausreichend gute Adhäsionseigenschaften zum Kleben von CFK, muss die zu klebenden Oberfläche über eine angemessene Rauigkeit verfügen. Daher wird für nachfolgende Aktivierungs- und Klebprozesse auf die raue Seite der Prüfkörper zurückgegriffen. Mittels des eingesetzten Abreißgewebes kann eine raue Oberflächenstruktur erzeugt werden. Die Ebenheit und die gleichmäßige Materialdicke der Probekörper werden durch den Einsatz einer metallischen Deckplatte erreicht. Das Matrixmaterial wird durch eine ringförmige Anordnung des Fließkanals zugeführt, wobei eine Imprägnierung von außen nach innen erfolgt. Im Zentrum der Deckplatte befindet sich eine Bohrung, welche eine Verbindung zu einer zusätzlichen Kavität oberhalb der Platte herstellt. Diese verhindert eine mögliche Porenbildung durch Gaseinschlüsse im Probekörper. Anhand der folgenden Abbildung lassen sich die relevanten Prozessparameter des Infiltrationsvorgangs erkennen.



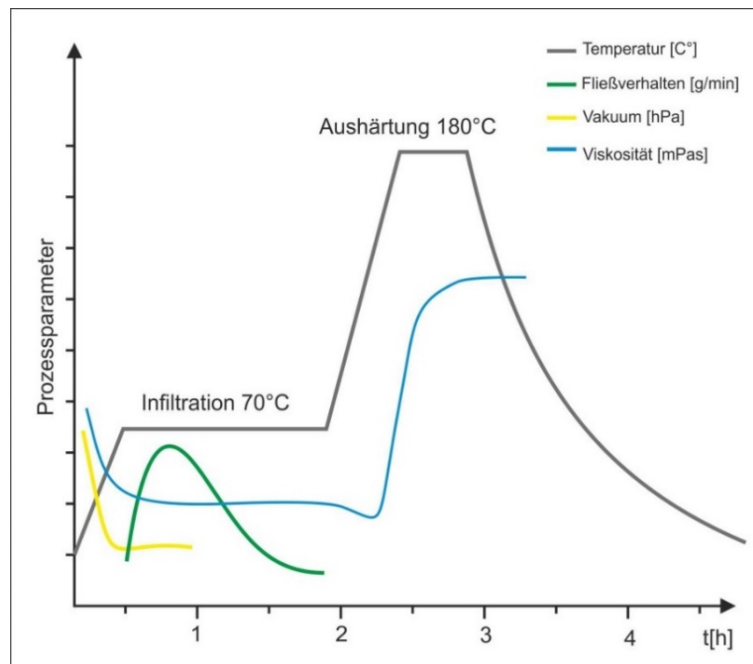


Abb. 3 Prozessparameter der Prüfkörperfertigung

Die Prüfkörper werden mittels einer Wasserstrahlanlage auf die erforderlichen Maße zugeschnitten. Die Maße für die Probekörper der Oberflächen- und Plasmaaktivierung betragen 75 x 25 mm, die weiteren Prüfkörpergeometrien richten sich nach den Normangaben der jeweiligen mechanischen Untersuchungsverfahren. Ausgehend von einer Faser- und Matrixdichte von 1,76 g/cm<sup>3</sup> und 1,14 g/cm<sup>3</sup>, betragen die Faservolumenanteile aller gefertigten Probekörper zwischen 58-60 %.

### 3 Grenzflächen und Benetzung

Die Benetzbarkeit von polymeren Werkstoffen wird neben Parametern wie Kristallstruktur, Verunreinigungen, Rauigkeiten und Heterogenitäten [SON77], von grundlegenden physikalischen Zusammenhängen beeinflusst. Dabei bestimmen die Adsorptionseigenschaften des benetzenden Stoffes mit der zu benetzenden Oberfläche, sowie die auftretenden physikalischen Wechselwirkungen, die in der Grenzfläche der beiden Stoffe wirksam werdenden Kräfte und deren Relationen. Es ist sehr viel Literatur zu den Wirkmechanismen der Adsorption, der Oberflächenenergie, sowie der Adhäsion verfügbar. Jedoch stellt keine dieser Quellen die Zusammenhänge für klebtechnische Anwendungen dar, insbesondere die Verbindung mit Diffusionsvorgängen als Vorstufe zur Adhäsion. Das folgende Kapitel soll neben dem Verständnis-Aufbau in folgenden Bereichen:

- Oberflächen-und Grenzflächenenergie von Festkörpern und Flüssigkeiten zueinander
- Einfluss von Adsorptionsvorgängen auf die Oberflächenenergie von Festkörpern und Flüssigkeiten
- Rolle der Benetzbarkeit auf die Höhe der Oberflächenenergie

auch die Zusammenhänge im Hinblick auf Aktivierung von Festkörperoberflächen, d.h. der Adsorption und Diffusion von funktionellen Sauerstoff-Gruppen an/in CFK (Abschnitt I), als auch die Benetzungsfähigkeit plasmaaktivierter Polymer-Oberflächen durch Klebstoffe (Abschnitt III) erklären. Dagegen wird auf die zur Haftung relevanten Adhäsionseigenschaften und deren Theorien erst in Abschnitt III (Kap. 2) eingegangen.

#### 3.1 Oberflächenenergie und Grenzflächenspannung

Im Inneren einer festen, flüssigen oder gasförmigen Phase unterliegen die Atome oder Moleküle stets identischen Anziehungskräften. Ein einzelnes Atom unterliegt nach allen Seiten hin gleichgerichteten Kräften und Wechselwirkungen durch Nachbaratome [DÖR94], [BOR13]. Betrachtet man hingegen ein Atom einer Oberfläche lässt sich ein anderer Energiezustand feststellen als im Volumeninneren. Dem Atom fehlen nach außen hin Nachbaratome, es kommt zur Veränderung zwischenmolekularer Anziehungskräfte und einer daraus resultierenden nach Innen gerichtete Kraft (Abb. 4) [BAK28], [KOP14]. Das hat zur Folge, dass das Atom aus der Oberflächenschicht in das Volumeninnere gezogen wird, welches zu einer Verkleinerung der äußeren Oberfläche führt. Dieser Vorgang ist mit einem Energie-bzw. Arbeitsgewinn verbunden [WOL57]. Soll umgekehrt ein Atom vom Inneren an die Oberfläche gelangen, muss Energie zur Überwindung der zwischenmolekularen Anziehungskräfte aufgebracht werden [SON77]. Ein Material ist also immer bestrebt, seine Oberfläche möglichst gering zu halten. Ein Beispiel aus der Natur ist die Ausbildung der Form eines Wasserstropfens, der eine stabile Gleichgewichtsform darstellt [DÖR02].

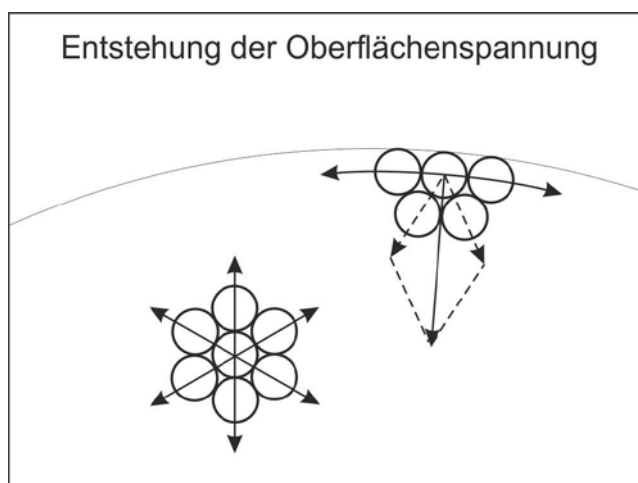


Abb. 4 Ausbildung der Oberflächenenergie, in Anlehnung an [KOP14]

Daraus ergibt sich die Definition der Oberflächenenergie [ $\text{mN/m}$ ], welche den Anteil der Arbeit bezeichnet, der zur Vergrößerung der Oberfläche um eine bestimmte Flächeneinheit erforderlich ist [WOL57], [DÖR94]. In der Literatur findet sich der Begriff Oberflächenenergie überwiegend im Zusammenhang mit Festkörpern, Oberflächenspannung dagegen bei Flüssigkeiten wieder.

Die Grenzfläche tritt dort auf, wo unterschiedliche Aggregatzustände aufeinandertreffen und es zu physikalischen Wechselwirkungs- und Benetzungsvorgängen kommt. Sie ist nicht nur auf die obersten Moleküle beschränkt, sondern kann mehrere Moleküllagen in Form einer Grenzschicht einnehmen [SON77]. Die Grenzflächenspannung bezieht sich im Vergleich zur Oberflächenenergie nicht nur auf das Verhältnis zwischen Oberflächenspannung flüssig – fest, sondern bezieht die umgebende Gasphase mit ein [WOL57]. Finden Adsorptions- oder Desorptionsvorgänge (Kap. 3.2.1) statt, müssen zuerst Wechselwirkungskräfte an allen Phasengrenzen überwunden werden [DÖR02], d.h. die dafür erforderliche Arbeit muss verrichtet werden. Die auftretenden Kräfte im Dreiphasenpunkt werden mittels der Young-Gleichung (Kap. 3.3.1) näher erläutert. Wenn Flüssigkeiten Festkörper-Oberflächen benetzen, tendieren sie dazu, die Anzahl von Grenzflächenmolekülen an den Phasengrenzen zu reduzieren, wodurch die Oberflächenenergie des Festkörpers abnimmt. Gas- oder dampfförmige Phasen bewirken dagegen einen Anstieg der Grenzflächenmoleküle wodurch die Oberflächenenergie des Festkörpers ansteigt [BOR13]. Dieser Aspekt wird in Abschnitt II (Haftvermittler und Primer) und in Abschnitt III (Strukturelles Kleben) eingehend diskutiert.

Der Begriff der Oberflächenenergie wird in der vorliegenden Arbeit äquivalent zu dem Begriff der Grenzflächenspannung- und Energie verwendet. Die Ergebnisse aus Kapitel 5 beziehen sich genaugenommen auf die Grenzflächenspannung im Dreiphasenpunkt. Die Bezeichnung Grenzflächenspannung findet heute überwiegend im Bereich der Grenzflächen- und Kolloidchemie im Zusammenhang mit Reaktionen an den Kontaktflächen der Phasengrenzen Verwendung.

### 3.1.1 Phänomene an Phasengrenzen

Um eine Oberfläche an einem Festkörper zu erzeugen, müssen, wie bereits erwähnt, die kohäsiven Kräfte zwischen den Molekülen des Materials überwunden werden. Dabei gilt es zu beachten, dass die energetischen Eigenschaften der Moleküle sich nicht nur bezüglich ihrer Position im Volumen oder der Oberfläche unterscheiden, sondern auch hinsichtlich ihrer Funktion als Flächen-, Ecken- oder Kantenmolekül [SON77], [FAU13]. Moleküle der Fläche weisen im Vergleich zu deren Nachbarn an Ecken und Kanten eine geringere Beweglichkeit auf, so dass jegliche Arten der Verformung bzw. Oberflächenverkleinerung kaum möglich sind

[WOL57]. Kommt es zu Brüchen an der Phasengrenze, die durch mechanische Belastung ausgelöst werden, tritt eine Vergrößerung der Grenzfläche auf, wobei die dafür benötigte Energie proportional zur spezifischen Oberflächenenergie des Festkörpers sein muss. Prädestiniert sind dabei Phasengrenzen zwischen festen und flüssigen Medien [SON77]. Betrachtet man den zweidimensionalen Fall der durchgeführten Versuche CFK-Plasma (fest-gasförmig) und CFK-Klebstoff (fest-flüssig), ist die Wahrscheinlichkeit von Veränderungen der Phasengrenze bei den CFK-Klebstoffproben stärker ausgeprägt. Ursache ist die Erniedrigung der Oberflächenenergie durch die Flüssigkeitsmoleküle, bekannt als der „Rehbinder-Effekt“ [SON77]. Andererseits kann durch eine Anreicherung von bestimmten Substanzen an der Phasengrenze die Oberflächenenergie gezielt angehoben werden. Möglich ist dieses durch Moleküle, die besonders starke Wechselwirkungen mit polaren Substanzen eingehen können und die dadurch vermehrt in der Grenzschicht gebunden werden [LAU16]. Als Beispiele können hier Alkohole oder Elektrolyte angeführt werden, die das Wirkprinzip der Haftvermittler (Abschnitt II, Kap. 3.1) darstellen [LAU16]. Das Zusammenspiel der drei Phasengrenzen (fest-gasförmig-flüssig) unterliegt wiederum zusätzlichen chemisch-physikalischen Prozessen und wird in Kap. 3.2.1 erklärt. Wie auch bei anderen physikalischen Wechselwirkungsprozessen ist die Änderung der Grenzflächenspannung temperaturabhängig, mit steigender Temperatur verringert sich die Grenzflächenspannung [FAU13], [LAU16]. Die Auswirkungen von unterschiedlichen Druckverhältnisse werden in Kap. 3.2.1 betrachtet.

### 3.1.2 Physikalische Bindekräfte und Wechselwirkungen

Zwischen allen Atomen, Molekülen und Neutralteilchen finden Wechselwirkungen statt. Auch bei ladungsfreien Teilchen existieren anziehende als auch abstoßende Kräfte, die für die Einstellung eines Gleichgewichtszustands erforderlich sind [LAU16]. Unterscheiden lassen sich intramolekulare sowie intermolekulare Wechselwirkungen, die auf Grund ihrer Intensität grundsätzlich verschieden sind. Intramolekulare Kräfte sind schwach ausgeprägt und haben nur kurze Reichweiten ( $10^{-15}$  bis  $10^{-18}$  m) [LAU16]. Zu ihnen können die Gravitationskräfte und die elektromagnetischen Kräfte gezählt werden. Entscheidender für die Vorgänge an Phasengrenzen sind dagegen die intermolekularen Wechselwirkungen, die nachfolgend kurz erläutert werden. Diese lassen sich in drei Arten unterteilen [BOR13]

**Dipolkräfte:** Sie wirken zwischen zwei identischen Dipolen, d.h. zwischen zwei gleich großen Ladungen mit entgegengesetztem Vorzeichen (auch Keesom-Wechselwirkung, nach *W.H. Keesom*) [BOR13].

**Debye-Wechselwirkungen:** Treten zwischen einem Dipol und einem polarisiertem Molekül, z.B. Ion, auf. Man spricht von der Polarisierbarkeit des Dipols, welche auf die Beweglichkeit der positiven und negativen Ladungen im elektrischen Feld zurückzuführen sind. Zu Ihnen lassen sich auch die Induktionskräfte<sup>4</sup> zählen [ZEP91] (nach *P. Debye*)

**Dispersionskräfte (London-Kräfte nach *W. London*):** kommen zwischen allen Atomen und Molekülen vor und beruhen auf der Möglichkeit der zeitlichen Entstehung von veränderlichen Dipolen zu Nachbaratomen [ZEP91]. Dispersionskräfte können anziehend oder schwach abstoßend sein und wirken über weite interatomare Entfernungen [LEE91].

---

<sup>4</sup> Induktionskräfte: im Vergleich zu den Debye-Wechselwirkungen mit der Möglichkeit eines permanenten Dipols, kommen hier sekundäre Dipole mit schwachen Anziehungskräften vor [ZEP91].

Diese unterschiedlichen Kräfte können als Van-der-Waals-Wechselwirkungen (nach *J.D. van der Waals*) zusammengefasst werden, welche insgesamt sehr viel stärker ausgeprägt sind als die angeführten Einzelkräfte [BOR13]. Zu ihnen zählt ebenso die für die Haftung auf polaren Oberflächen relevante **Wasserstoffbrückenbindung**. Unter ihr versteht man eine gerichtete Dipolkraft, die durch Anlagerung eines kovalenten Wasserstoffatoms an ein stark elektronegatives Atom entsteht [ZEP91], [LEE91]. Auf Grund Ihrer hohen Bindungsfestigkeit ist sie durch das Zusammenspiel der o. g. Kräfte als auch durch auftretende chemische Wechselwirkungen, für die Haftungs-und Adhäsionswirkung einer Verbindung verantwortlich [LAU16].

## 3.2 Sorptionsprozesse an Festkörper-Oberflächen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Vorgängen der Gasphasenanlagerung an Festkörperoberflächen unter Beteiligung der oben genannten Wechselwirkungsvorgänge. Treffen gasförmige Atome oder Moleküle auf der Oberfläche auf, kommt es zur Ausbildung von Adsorbatschichten, die zunächst monomolekular und später polymolekular ausgebildet sein können. Der Prozess der Bindung von Gasen an Festkörper wird als „Sorption“ bezeichnet [DÖR94]. Dadurch werden die von der Phasengrenze ausgehenden Wechselwirkungskräfte beeinflusst, welche auch mit einer Veränderung der Grenzflächenspannung, der Oberflächenenergie des Festkörpers und dessen Benetzungsfähigkeit einhergehen [SON77]. Aus diesem Grund spielt die Thematik der Adsorption bei der Aktivierung von CFK-Oberflächen eine nicht zu vernachlässigende Rolle (Kap.3.2.1). Neben der Anhaftung von Gasmolekülen an der Festkörperoberfläche können weitere Reaktionen erfolgen, wie z.B. der Platzwechsel eines Moleküls an andere Oberflächenstellen oder der Platztausch mit einem Substratom, als Diffusion bezeichnet [FAU13]. Moleküle können die Oberfläche auch wieder verlassen, welches die Desorption darstellt. Wie in 3.1.1 beschrieben, weisen Oberflächen Ecken-, Kanten oder Defekte auf, bei denen die Molekülbeweglichkeit eingeschränkt ist [SON77], [FAU13] und somit beim Zusammentreffen mit Gasmolekülen eine verstärkte Anlagerung erfolgt und ein Schichtwachstum einsetzt [BUT13]. Außerdem können Gasmoleküle in das Volumeninnere des Festkörpers hineindiffundieren. Diese Reaktion beschreibt die Volumendiffusion [HEN91]. Adsorption und Desorptionsprozesse erfolgen stets unter Beibehaltung des physikalischen und thermodynamischen Gleichgewichts [HEN91], [BUT13]. Da die beschriebenen Vorgänge von dem Vorhandensein der Adsorption abhängig sind, werden sie in Kap. 3.2.1 näher erklärt. Abb. 5 zeigt die möglichen Vorgänge bei dem Auftreffen eines Gasmoleküls an einer Festkörper-Oberfläche.

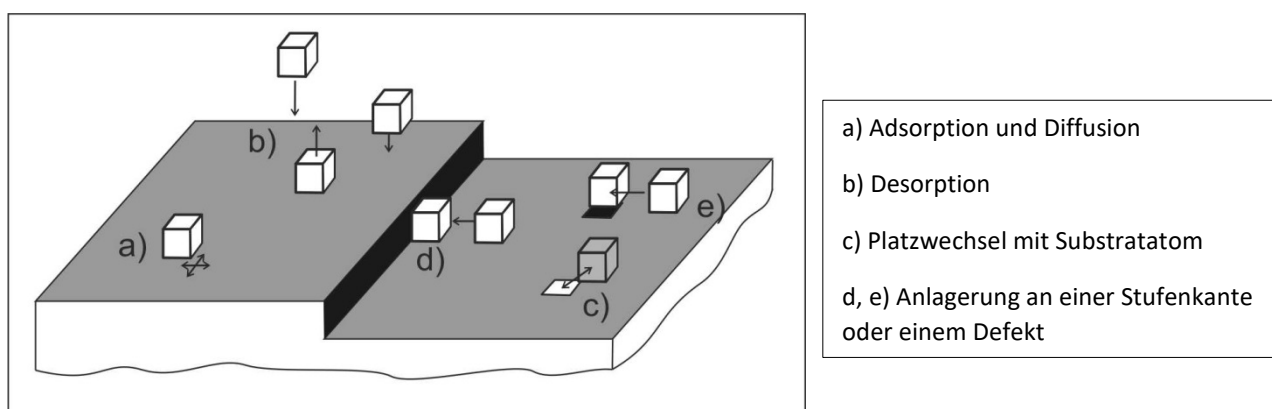


Abb. 5 Sorptionsprozesse an Festkörper-Oberflächen, angelehnt an [FAU13]

### 3.2.1 Adsorptionsvorgang

Die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen sind in Richtung des Phaseninneren abgesättigt. Freie Valenzen, die für Anlagerungsprozesse genutzt werden können, stehen nur an der Phasengrenze zur Verfügung [LAU16]. Lagert sich ein Gasmolekül (Adsorptiv) an einen Festkörper (Adsorbens) an und es kommt zur Bindung des Gasmoleküls (Adsorpt) wird die beladene Festkörper-Oberfläche als Adsorbat bezeichnet [BUT13]. Dargestellt ist dieses in Abb. 6. Zuerst werden die obersten Monolagen der Oberfläche besetzt, mit der Zeit erfolgt die Diffusion des Adsorpts in das Volumeninnere (Absorption) [BUT13]. Dort werden zunächst Fehlordnungsstrukturen und Zwischengitterplätze belegt [DÖR94]. Sobald die Moleküle (Adsorpt) angelagert sind, büßen sie ihre freie Beweglichkeit ein. Es findet eine Abnahme von Entropie und Enthalpie statt, woraus ein exothermer Prozess für die Adsorption resultiert [SON77].

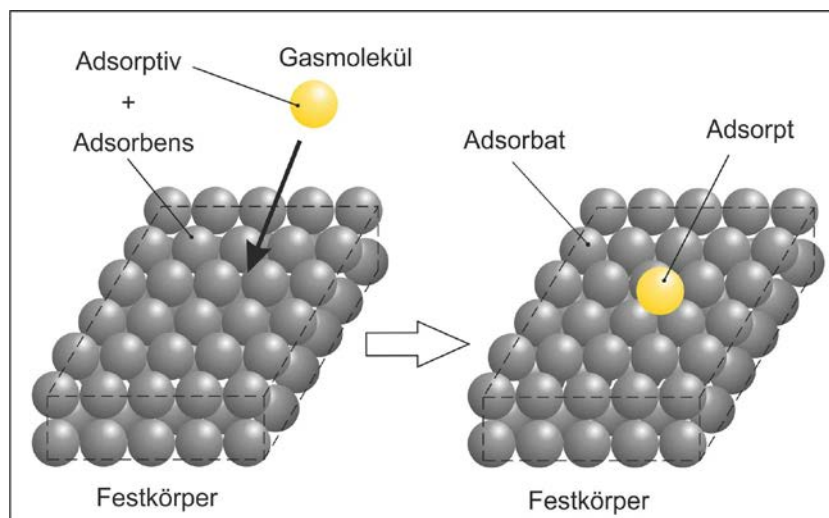


Abb. 6 Adsorptionsvorgang, in Anlehnung an [DÖR94]

Adsorptionsprozesse lassen sich je nach auftretenden Wechselwirkungskräften in die Physisorption und die Chemisorption unterteilen [ZAN88].

Die **Physisorption** tritt bei unspezifischen, schwach ausgeprägten Kräften (Van-der-Waals- Wechselwirkungen) auf, [HEN91], [LÜT01], [FAU13]. Es finden keine chemischen Veränderungen des Adsorbats statt. Die ausschließlich physikalischen Wechselwirkungen sind reversibel und bewirken die Ausbildung von Mono- oder Polyadsorptlagen [DÖR02]. Die Reversibilität trägt zur Einstellung des Gleichgewichts bei, daher sind Desorptionsvorgänge charakteristisch für die Physisorption [DÖR94], [BUT13]. Durch die geringen Wechselwirkungskräfte wird die Anordnung der Oberflächenatome des Festkörpers nicht verändert [HEN91]. Im Vergleich zu der nachfolgend beschriebenen Chemisorption sind hier die Temperatur- und Druckabhängigkeit für den Prozess entscheidend. Sorptionsprozesse sind am stärksten bei geringen Temperaturen ausgeprägt, d.h. unter dem Siedepunkt des Adsorptivs [DÖR94]. Steigender Druck bewirkt dagegen eine Zunahme der adsorbierten Menge [HEN91]. Die Desorption kann auch erfolgen, wenn für das Adsorptiv keine freie Valenz vorhanden ist [ZAN88]. Sobald es zu chemischen Wechselwirkungen oder Reaktionen des Adsorptes kommt, tritt die Physisorption in den Hintergrund und ausschließlich chemisorptive Vorgänge werden begünstigt [IBA06]. I. Langmuir kam jedoch bereits im Jahr 1933 zu der Annahme, dass die kurzreichweitigen, schwachen Physisorptionskräfte (der Begriff war zu der Zeit noch nicht definiert) ausschlaggebend für Adsorptionsvorgänge sind [LAN33].

**Chemisorption** bedingt das Auftreten spezifischer chemischer Bindungen, die nicht reversibel sind und zur Bildung einer definierten Oberflächenschicht führen [DÖR94], [FAU13]. Die Aktivierungsenergie die zur Verbindungsbildung mit dem Adsorbat benötigt wird, ist sehr viel höher als bei Physisorptionsvorgängen [BUT13]. Chemisorptionen sind auf eine Monolage begrenzt und unabhängig von Druckveränderungen [DÖR02]. Oxidationsvorgänge, so wie sie bei den durchgeführten Versuchen zwischen Sauerstoff und Carboxylgruppen vorkommen, sind ein Beweis für Chemisorptionsreaktionen [BUT13]. Die Volumenreaktion, die bei diesen Vorgängen stattfinden kann, führt zu einem Einbau und nachfolgender Verbindungsbildung mit Molekülen des Volumeninneren [HEN91]. Ein Merkmal dieses Prozesses ist z.B. der Kohäsions- oder Fügeiteilbruch, wie bei den Versuchen ersichtlich war. Auf die Adsorptionsthematik in Bezug auf die Adhäsionsqualität wird in Abschnitt II, Kap. 5.2. und Abschnitt III, Kap. 5.2. eingegangen.

### 3.2.2 Adsorptionsisotherme

Um die Prozesse bei der Adsorption bzw. Desorption auf der Oberfläche zu verstehen, wurden verschiedene Modelle entwickelt, die den Bedeckungsgrad des Adsorbens mit dem Adsorptiv beschreiben. Sie versuchen außerdem die Wechselwirkungen zwischen Molekülen einer Schicht und Molekülen verschiedener Schichten darzustellen [LAU16]. Die Modelle der Isothermen wurden für gleichbleibende Temperaturen aufgestellt, daher sollen sie an dieser Stelle nur kurz im Hinblick auf mögliche Erklärungen für die Erhöhung der Oberflächenenergie und Verbesserung der Haftqualität betrachtet werden. Aus den Isothermen lassen sich ebenfalls Adsorptionsmodelle bei gleichbleibendem Druck – die Isobaren – ableiten [IBA06]. Zur Vertiefung dieses Themas wird auf die Quellen [HEN91], [DÖR02], [IBA06], [BUT13], [LAU16] verwiesen.

Die aufgestellten Adsorptionsisothermen (nach Langmuir und Brunauer/Emmett/Teller) können für die Beurteilung der Oberflächenreaktionen durch Plasmaaktivierung mit/ohne Haftvermittler als auch mit Klebstoff herangezogen werden. Dabei ist zu beachten, dass die Modelle von glatten, nicht porösen Oberflächen ausgehen. Bei Einsatz von Flüssigkeitsmolekülen als Adsorptiv muss die Porengröße und das Vorkommen der Porenart berücksichtigt werden [LAU16]. Die Diskussion der Isothermen erfolgt in den Ergebnissen des Abschnittes III.

### 3.2.3 Bedeutung der Adsorption für Festkörper-Grenzflächen

Findet ein Adsorptionsvorgang an einer Festkörper-Oberfläche statt, lagern sich wie in 3.2.1 erläutert, Adsorptive an vorhandene freie Valenzen an. Dort werden jedoch nicht nur die freien Valenzen des Festkörpers belegt, sondern auch die freien Plätze einer vorhandenen Flüssigkeitsphase (z.B. Haftvermittler oder Klebstoff) [HEN91]. Dabei können Moleküle der flüssigen und der gasförmigen Phase durch Elektronentransfer ionische Oberflächenmoleküle ausbilden und die Adhäsionsfähigkeit behindern [HEN91].

Im Allgemeinen ändern sich bei der Wechselwirkung von Festkörpern mit Atomen und Molekülen nicht nur die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche, sondern auch geometrische, elektronische und magnetische Eigenschaften [HEN91]. Die Konzentration einer chemischen Verbindung in der Grenzfläche unterscheidet sich von der im Inneren eines Festkörpervolumens. Je nachdem wie viele Adsorpt-Schichten vorliegen (Mono-oder Polylagen) kann sich dieses auf die Qualität der Haftfestigkeit auswirken [DÖR94].

Ist das Adsorptiv einmal fest an eine Oberfläche gebunden, muss für die Trennung von Adsorpt und Adsorbat viel Energie aufgebracht werden. Chemisorptionsprozesse erschweren die Reinigung von Festkörper-OF



durch die vorliegenden hohen Bindungsenergien, die zur Entfernung der Verunreinigungen aufgebracht werden müssen. Ob und in welchem Umfang chemische Bindungen gebildet werden, hängt jeweils ab von dem Adsorbat, seinen chemischen Eigenschaften, seiner Umgebungen und ebenso vom Adsorpt [FAU13].

Die Adsorption, im speziellen die Chemisorption, bewirkt immer eine Erniedrigung der Grenzflächenspannung aller beteiligten Phasen [ZAN88]. Einige Beispiele dafür sind z.B. die Korrosion oder die Alterung im Grenzflächenbereich, welche durch eine Abnahme des Gehalts an funktionellen Gruppen bzw. durch Reaktion des Adsorpts mit der Umgebungsatmosphäre [HEN91] ausgelöst wird. Mit der Abnahme der Grenz- und Oberflächenenergien gehen auch eine Zunahme des Kontaktwinkels und eine Reduzierung der Benetzungsfähigkeit (Kap 3.3) einher [DÖR02].

Bei der Adsorption von Flüssigkeiten an Festkörperoberflächen können zwei Formen unterschieden werden. Kommt es zu starken Wechselwirkungsvorgängen mit dem Adsorbens, haften die polaren Gruppen des Adsorptivs am Adsorbens, während die unpolaren Gruppen in die Lösung ragen. Der Vorgang stellt eine Hydrophobierung dar, wie sie z.B. beim Einsatz von Tensiden vorkommt. Bei dem Einsatz von Klebstoffen treten nur vergleichsweise geringe Wechselwirkungen auf, die polaren Gruppen verbleiben im Klebstoff, die unpolaren haften an der Festkörper-Oberfläche, welches als Hydrophilierung bezeichnet wird [SON77].

Bei porösen Materialien oder Werkstoffen mit hoher Rauheit sollte ein zusätzlicher Aspekt nicht vernachlässigt werden. Das Adsorptiv lagert sich immer noch an der Festkörper-Oberfläche an, nun muss jedoch zwischen einer inneren und einer äußeren Oberfläche unterschieden werden [LAU16]. Abhängig von der Porengröße existieren Mikroporen (Porengröße unter 2nm), Mesoporen (zwischen 2-50 nm) und Makroporen (größer als 50 nm). Die Rauheit der untersuchten Prüfkörper liegt bei 50000 nm, es ist also davon auszugehen, dass überwiegend Makroporen in der Harzschicht auftreten. Beim Auftreten unterschiedlicher Porengrößen werden zuerst die kleinen Poren gefüllt. Sind die Poren ausreichend groß, können sich in ihnen auch Polyadsorpt-Schichten ausbilden. Dabei spielt natürlich auch die Größe der Adsorpt-Moleküle eine Rolle [LAU16].

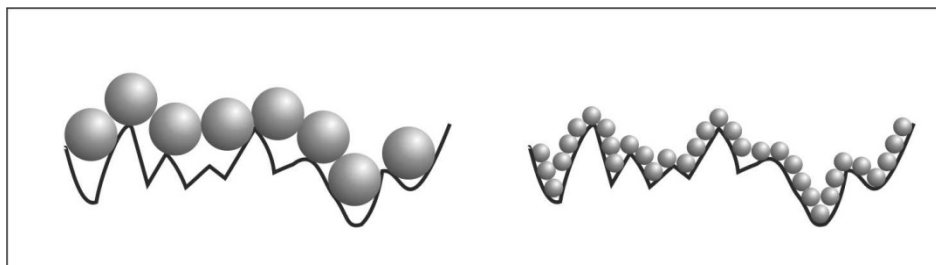


Abb. 7 Adsorption an porösen Festkörper-Oberflächen, angelehnt an [LAU16]

### 3.2.4 Diffusionsprozesse in Festkörpern

Der Diffusionsprozess wurde bereits in vorhergehenden Kapiteln angeschnitten. Hier soll auf Grund der Relevanz von Diffusionsvorgängen bei plasmaaktivierten Festkörper-Oberflächen und deren Fügepartnern, im speziellen die Diffusion bei amorphen Polymeren im Temperaturbereich von Raumtemperatur ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) bis unter  $100^\circ\text{C}$  betrachtet werden.

Die Diffusion wird als Folgeprozess der Adsorption angesehen [LAN33]. Bewegungsvorgänge von adsorbierten Gasmolekülen in/durch das Materialinnere eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit werden ausgelöst durch ungeordnete Bewegungen der Atome oder Moleküle [GUI92]. *I. Langmuir* prägte für diese Atome und Moleküle in den 1930er Jahren den Begriff Adatome, der im Folgenden für die diffundierenden Adsorpte verwendet wird. Hinter der „Molekülverschiebung“ und dem Austausch von Adatomen im Volumeninneren eines Materials steht der Antrieb des thermodynamischen Systems einen Gleichgewichtszustand einzustellen



[WU82], [GUI92]. Diffusionsvorgänge wurden bereits mittels mehrerer Gesetzmäßigkeiten beschrieben und erklärt, u. a. dem 1. und 2. Fickschen Gesetz und der Arrhenius-Gleichung, welche die Temperaturabhängigkeit der Diffusion berücksichtigen [LAU16]. Auch Betrachtungen der Diffusion unter Einbeziehung weiterer Parameter existieren und erleichtern das Verständnis für die Zusammenhänge. Beispiele dafür sind die Einstein-Relation (Einbeziehung der Teilchenwechselwirkungen), Nernst-Einstein-Relation (Einbeziehung molarer Leitfähigkeiten), Stokes-Einstein-Relation (Einbeziehung der Viskosität) und die Smoluchowski-Relation, welche die Brownsche Molekularbewegung anführt [SMO13], [LAU16].

Für die Diffusion in amorphen Polymeren sind folgende Einflussfaktoren ausschlaggebend: vorrangig die Geometrie, das Molekulargewicht und die Viskosität der diffundierenden Bestandteile. Je größer und viskoser diese sind, desto langsamer läuft die Diffusion ab [WU82]. Dabei spielt der Direktkontakt der Atome mit Nachbaratomen und der Zeitdauer dieses Kontakts eine Rolle [NEO96]. Außerdem ist die Eigenbeweglichkeit der Atome, d.h. die Brownschen Molekularbewegung, die auch bei der Abwesenheit von äußeren Kräften vorliegt, zu berücksichtigen [DÖR73]. Zusätzlich ist das freie Volumen zwischen den Kettensegmenten des Polymers [NEO96], sowie die Höhe der Konzentration diffundierender Adatome nicht zu vernachlässigen. Je höher diese ist, desto stärker ausgeprägt ist die Diffusionsrate [WU82]. Besonders wichtig für die betrachteten Untersuchungen ist die Temperaturabhängigkeit der Diffusion. Sie läuft bei Raumtemperatur sehr langsam ab und steigt bei einem Temperaturanstieg um 10°C um den Faktor 2 an. Bezogen auf den Diffusionsweg von Gasparkeln in Festkörpern ist von einer Diffusionsstrecke von einigen Mikrometern/Tag auszugehen, bei der Diffusion durch Flüssigkeiten einige Zentimeter/Tag [LAU16].

Unabhängig von der Art des Werkstoffs lassen sich zwei Diffusionswege unterscheiden, die Selbstdiffusion (Intradiffusion) und die Interdiffusion. Eine *Selbstdiffusion* erfolgt im thermodynamischen Ungleichgewicht, mit dem Ziel, einen homogenen Zustand zu erreichen. Bewegungen von Adatomen im Festkörper sind nicht mehr zufällig, sondern entstehen durch das Einwirken äußerer Kräfte [GUI92].

Auch die Brownsche Molekularbewegung läuft über diesen Weg der Diffusion ab. Wirkende Kräfte entstehen durch ungeordnete Stoßprozesse mit Nachbaratomen [DÖR73], [CAR98]. Atombewegungen sind ein Resultat aus Energie- und Impulsübertragungen [NEO96]. Die Selbstdiffusion wird bestimmt durch intrinsische Molekularbewegungen ohne Beeinflussung der lokalen Elementzusammensetzung [CAR98]. Diese Bewegungen schließen die in Kap. 3.1.2 beschriebenen Intra- und Intermolekularen Wechselwirkungen mit ein.

Dagegen führt die *Interdiffusion* zu molekularen Um- und Neuorientierungsvorgängen, welche die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Elements verändern [WU82]. Je weiter ein Material von seinem Gleichgewichtszustand durch die Belegung mit Adatomen an seiner Oberfläche entfernt ist, desto intensiver erfolgen die Interdiffusionsprozesse [GUI92]. S. Wu konnte zudem feststellen, dass schwankende Oberflächenenergien auf eine noch nicht abgeschlossene Interdiffusion schließen lassen.

Im Rahmen des Interdiffusionsprozesses können erneut zwei Arten unterschieden werden, das „Modell der Kapillarität“ und das „Modell des freien Volumens“. Das Modell der Kapillarität ist auf kristalline Polymere und Metalle beschränkt und ermöglicht über den „Kirkendall-Effekt“ die Erklärung der Diffusion über Leerstellen, Zwischengitterplätze und Platzwechselvorgänge [GUI92], [LAU16]. Bei amorphen Polymeren kommt dagegen ein anderer Mechanismus zum Tragen. Über Sprungprozesse, welche durch die Bildung von freien Zwischenräumen zwischen Kettenmolekülen und angelegten Pfaden initiiert werden, können die Adatome innerhalb des Materials wandern. Dieser Vorgang wird mittels des Modells des freien Volumens erklärt [KIN80], [NEO96]. Bereits I. Langmuir hat 1933 die Volumensprünge bei Raumtemperatur beobachten können [LAN33], P. Neogi konnte diese auch bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur des Materials nachweisen [NEO96].

Abb. 8 zeigt schematisch einen Sprungprozess bei amorphen Werkstoffen bei Raumtemperatur. Der Vorgang wird durch die Bildung eines Kanals zwischen zwei Volumina eingeleitet. Der Kanal wird von dem diffundierenden Atom schnell durchquert und verschließt sich im Anschluss. Die Bereiche an freien Volumina können sich dabei zeitlich schnell ändern und zurückbilden [NEO96].

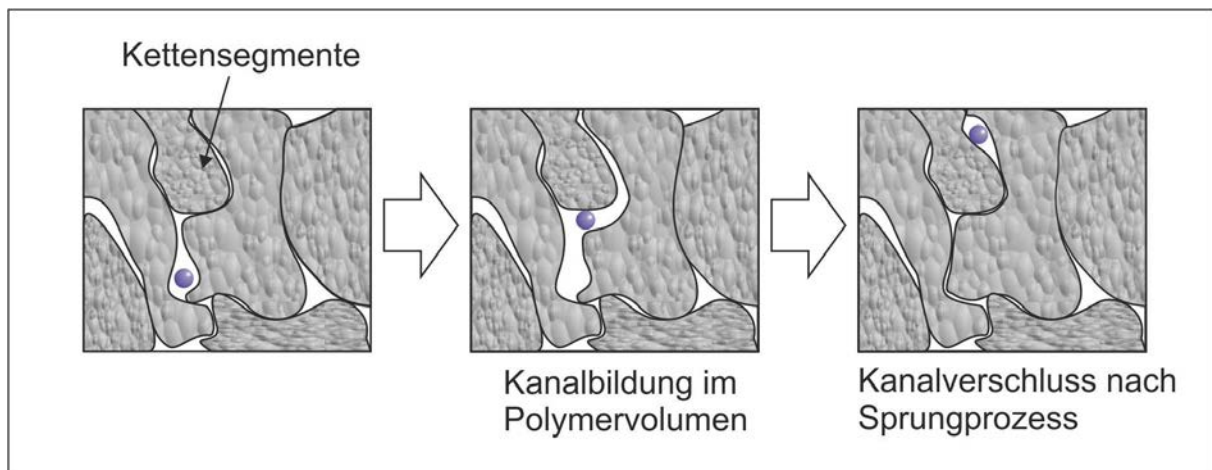


Abb. 8 Diffusion über Sprungprozesse bei amorphen Polymeren, angelehnt an [NEO96]

Die Zusammenhänge zwischen Adsorption, Diffusion und Adhäsion sind in Abschnitt III, Kap. 5.2.5, sowie in Abbildung II (Zusammenhang OF-Modifizierung und Haftung, S. 185) übersichtlich dargestellt.

### 3.3 Benetzungsvorgänge

Trifft ein Flüssigkeitstropfen auf einer Oberfläche auf wird Energie freigesetzt. Diese entsteht durch das Verschwinden von je einem Teil der Oberfläche des Festkörpers und der Flüssigkeit. Gleichzeitig muss Energie aufgebracht werden um eine neue Grenzfläche zwischen den beiden Phasen zu bilden [WOL57], [DAN17]. Dargestellt ist dieser Vorgang in Abb. 9.

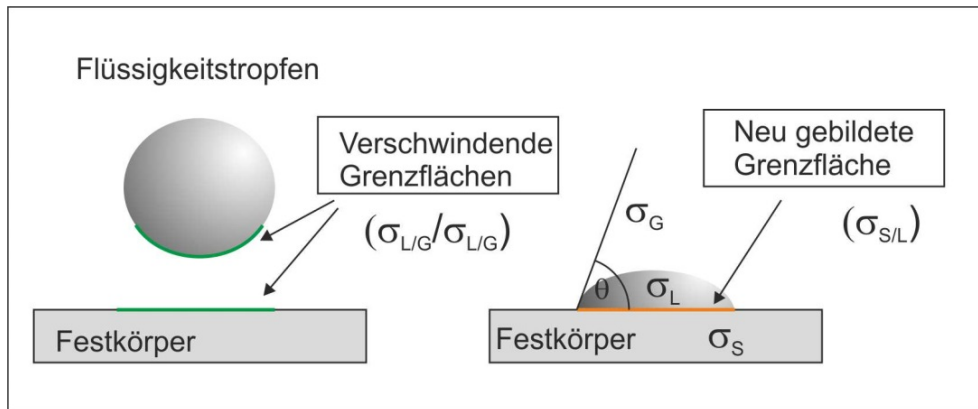


Abb. 9 Grenzflächenbildung und Benetzung (Kontaktwinkel)

Die Mechanismen von Benetzungsvorgängen unterscheiden sich grundlegend. Drei Arten lassen sich bezüglich der Änderung des Flüssigphasen-Anteils gegeneinander abgrenzen [DÖR02].

Die **Immersionsbenetzung**: Tritt ein Flüssigkeitstropfen in Kontakt mit einer Festkörper-Oberfläche findet keine Ausdehnung der Flüssigkeit statt. Aus der Oberfläche Festkörper/Gas ( $\sigma_{LG}$ ) entsteht die Grenzfläche Festkörper/Flüssigkeit ( $\sigma_{SL}$ ), welche sich vergrößert. Gleichzeitig reduziert sich die Grenzfläche zwischen Festkörper/Gas ( $\sigma_{SG}$ ).

Eine **Adhäsionsbenetzung** zeichnet sich durch die Verkleinerung der Flüssigkeitsoberfläche auf dem Festkörper aus. Dieser Vorgang verkleinert die beiden Grenzflächen ( $\sigma_{SG}$ ) und ( $\sigma_{LG}$ ), bewirkt aber eine Grenzflächenvergrößerung von ( $\sigma_{SL}$ ) [COL72].

Die dritte Möglichkeit stellt die **Spreitungsbenetzung** dar, bei der eine Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche auf dem Festkörper eintritt. Der Flüssigkeitstropfen bildet sich auf der Oberfläche zu einem dünnen Film aus. Dadurch nehmen die Grenzflächen ( $\sigma_{SL}$ ) und ( $\sigma_{LG}$ ) zu, die Grenzfläche ( $\sigma_{SG}$ ) verkleinert sich dagegen [DÖR02], [BUT13].

### 3.3.1 Spreitungsverhalten

Das Spreiten einer Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche ist nicht umkehrbar. Die Voraussetzung des Vorgangs ist gegeben, wenn der Festkörper eine gleich hohe oder höhere Oberflächenenergie aufweist wie die Flüssigkeit [WOL57]. Im umgekehrten Fall, d.h. ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit höher als die Oberflächenenergie (OFE) des Festkörpers, erfolgt eine verminderte bzw. nicht stattfindende Benetzung. Abb. 10 zeigt die Gegebenheiten für die Fälle a) ohne Plasmaaktivierung und b) mit Plasmaaktivierung.

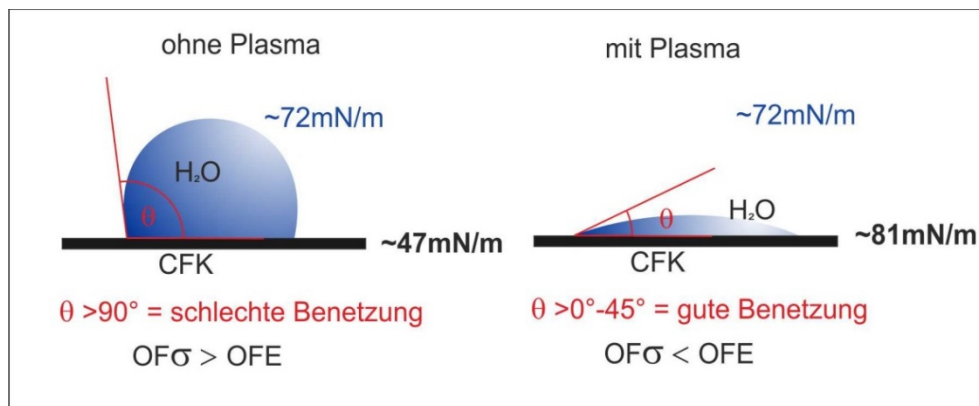


Abb. 10 Benetzungsvorgänge ohne/mit Plasmaaktivierung

Spreitungsvorgänge unterliegen stets dem thermodynamischen Gleichgewicht und werden durch die wirkenden Kräfte der Grenzflächen hervorgerufen. Für die Ausdehnung des Tropfens sind die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche und der Kapillardruck zwischen der Tropfenmitte und seiner Peripherie verantwortlich [BUT13]. Mit fortschreitender Zeit nimmt der Kontaktwinkel des Tropfens (Kap. 3.4) weiter zu, bis ab einer Tropfengröße von  $\geq 1$  cm Gravitationskräfte die Tropfenspreitung bestimmen [BUT13], woraus die typische Tropfengeometrie resultiert. Der Rand des Flüssigkeitstropfens kann sich bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustands verschieben [LAU16]. Eine erfolgreiche Benetzung ist auf die Wechselwirkungen von Adsorptions- und Adhäsionskräften, als auch auf die Phänomene der Spreitung und Penetration zurückzuführen [COL72]. Die Spreitungsgeschwindigkeit eines Tropfens ist abhängig von der Stabilität des Adsorptionsgleichgewichts, das bedeutet, auch während des Spreitungsvorgangs können die Moleküle der Grenzflächen reagieren und untereinander Umorientierungen durchführen [BUT13].

Die Spreitung von Flüssigkeiten auf festen Oberflächen kann rechnerisch mit der Gleichung von 1805 nach T. Young ermittelt werden [BAK28], [WOL57], [COL72], [WU73], [WU82], [BOR13]. Diese Gleichung ermöglicht einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenenergie des Festkörpers, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, sowie des Benetzungswinkels. T. Young bezog mittels seiner Gleichung als erster die Benetzung in Form des Kontaktwinkels ( $\theta$ ) mit ein [DAN17].

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

$\sigma_{SG}, \sigma_{SL}, \sigma_{LG} = [\text{mN/m}]$

(Begrifflichkeiten erklärt in 3.3 und Abb. 9)

A. Dupre' stellte 1869 eine Gleichung auf, die zusätzlich den Anteil der Adhäsionsarbeit einbezieht. Die Adhäsionsarbeit bezeichnet die Arbeit, die aufgebracht werden muss, um eine  $1 \text{ cm}^2$  große Festkörperoberfläche und eine Flüssigkeit voneinander zu trennen [COL72], [LAU16].

$$W_A = \sigma_{SG} + \sigma_{LG} - \sigma_{SL} \quad (2)$$

$W_A = [\text{mN/m}]$

Die Kombination der beiden Gleichungen (1) und (2) ergibt die Young-Dupre'-Gleichung (3), welche eine wichtige Gleichung zur Bestimmung des Verhaltens verschiedener Phasenzustände und deren Wechselwirkung darstellt [COL72]. Sie zeigt, dass der Kontaktwinkel  $\theta$  bestimmt wird durch das Verhältnis der Adhäsionsarbeit zwischen Flüssigkeit und Festkörper und der Kohäsionsarbeit der Flüssigkeit in sich [WOL57].

$$W_A = \sigma_{LG} (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

Die zur Ermittlung der Oberflächenenergie verfügbaren Methoden berufen sich alle auf die genannten Gleichungen. Auf die am häufigsten verwendeten Methoden und deren Abwandlungen wird in Kap. 3.4.1 eingegangen.

### 3.3.2 Zusammenhang Benetzung und Oberflächenenergie

Die eigenen Untersuchungen haben in Übereinstimmung mit verschiedensten Literaturquellen [HEN91], [DÖR02], [BUT13], [FAU13], ergeben, dass ein möglichst kleiner Kontaktwinkel mit einer hohen OFE korreliert. Ein kleiner Kontaktwinkel wird erzielt, wenn die Benetzbarkeit des Festkörpers durch die zu benetzende Flüssigkeit gegeben ist. Ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit geringer als die Oberflächenenergie des Festkörpers, erfolgt eine hinreichende Benetzung, wie in Abb. 10 aufgezeigt. Ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit größer als die Oberflächenenergie des Festkörpers, findet keine oder nur eine unzureichende Benetzung statt. Dieser Zusammenhang ist auch auf die Haftfestigkeit von nachfolgenden Klebeverbindungen übertragbar und wird in Abschnitt II, Kap. 5.2. und Abschnitt III, Kap. 5.2. diskutiert. G.A. Dyckerhoff [DYC72] führt in seinen Untersuchungen an, dass beide Fügepartner (Festkörper und Klebstoff) ähnliche polare und disperse Oberflächenenergieanteile aufweisen müssen, um einen uneingeschränkten Adhäsionserfolg zu gewährleisten. Diese Thematik wird ebenfalls in Abschnitt III, Kap. 5.2.5 erläutert.

Um die Benetzbarkeit von Festkörper-Oberflächen reproduzierbar zu machen, müssen Parameter wie z.B. Rauigkeit, Reinheit, physikalische oder chemische Vorbehandlungen definiert und eingehalten werden. Bereits geringe Abweichungen in der Benetzungsqualität verändern die Oberflächenenergie und die resultierende Haftfestigkeit [SON77], [DÖR94]. Auch der Einfluss von Temperaturveränderungen während der Oberflächenenergieermittlung sollte nicht unterschätzt werden. Bei steigender Temperatur verbessert sich die Benetzbarkeit einer Oberfläche woraus sich ein Anstieg der Oberflächenenergie ergibt [WU82]. Ein Temperaturanstieg beeinflusst ebenso die Menge adsorbierter Moleküle an der Festkörper-Oberfläche (Kap. 3.2.1), welches über Umlagerungen an den Phasengrenzen die Benetzungsfähigkeit verändern kann [BOR13], [BUT13].

### 3.4 Kontaktwinkel- und Oberflächenenergieermittlung

Der Kontaktwinkel von Festkörpern und Flüssigkeiten wird über eine im Dreiphasenpunkt angelegte Tangente bestimmt. Die Testflüssigkeit mit bekannter Dichte wird mit einer definierten Tropfengröße- und Geschwindigkeit dosiert. Für die durchgeführten Versuche wurde ausschließlich der Kontaktwinkel auf Festkörpern bestimmt, mit der Ausnahme der Ermittlung der Oberflächenspannung des Primers Redux 119 der Fa. Hexcel (Abschnitt II, Kap. 4). Das Prinzip beider Verfahren ist in Abb. 11 verdeutlicht.

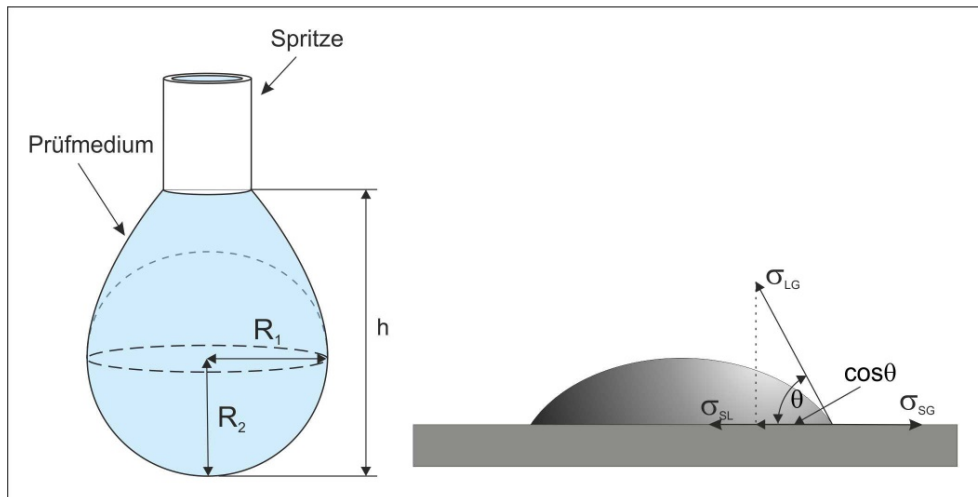


Abb. 11 Methode des hängenden Tropfens (links), des liegenden Tropfens (rechts), angelehnt an [KOP14]

Die Methode des liegenden Tropfens wird in Kap. 7.1 eingehend erläutert, die Bestimmung des hängenden Tropfens wird im Folgenden erklärt.

Im Vergleich zur Methode des liegenden Tropfens wird zusätzlich zu einer bekannten Testflüssigkeit, eine bekannte Umgebungsatmosphäre vorausgesetzt, d.h. Messungen können auch in einer mit Gas gefluteten Messzelle durchgeführt werden. Für die in Abschnitt II beschriebenen Messungen wurde mit Umgebungsluft als Gasphase gearbeitet. Die Tropfenform der Messflüssigkeit bildet sich auf Grund der Gravitationskraft aus. Bei Fehlen dieser Kraft würde der Tropfen als Kugelform vorliegen [LAU16]. Zur Berechnung der Oberflächenspannung wird hier nicht der Kontaktwinkel herangezogen, sondern die Maße der ausgebildeten Tropfengeometrie (Tropfenhöhe, Krümmungsradien, Oberflächenspannung der Flüssigkeit) sowie dem Durchmesser der Dosierkanüle [WU82]. Als Berechnungsgrundlage dient die Gleichung nach Young-Laplace aus dem Jahr 1805 [LEE91], [KOP14], [LAU16]. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung, der Gravitationskraft und der Krümmung einer Flüssigkeit [LEE91].

$$\sigma_L \cdot (1/R_1 + 1/R_2) = \rho \cdot g \cdot h \quad (4)$$

$\sigma_L$  = OF-Spannung Flüssigkeit [mN/m];  $R_1, R_2$  = Krümmungsradien [m];  $\rho$  = Dichte Flüssigkeit [g/cm<sup>3</sup>];  $g$  = Erdbeschleunigung [m/s<sup>2</sup>];  $h$  = vertikale Tropfenhöhe [m]

### 3.4.1 Methoden

Bis in das Jahr 1938 existierte die Überzeugung, dass Kontaktwinkelmessungen auf Grund undefinierter Winkel und Schwierigkeiten bei der experimentellen Bestimmung nicht wissenschaftlich fundiert wären [WOL57]. Im Laufe der Zeit haben sich jedoch diverse Methoden herausgebildet, die eine zuverlässige Reproduzierbarkeit von Kontaktwinkeln, selbst bei rauen, schwer zu untersuchenden Werkstoffen, ermöglichen. Alle heutzutage verfügbaren Methoden gehen auf die Gleichung von *T. Young* und *A. Dupre* (3) zurück. Das einzige Unterscheidungsmerkmal der Methoden ist die Unterteilung der Oberflächenenergien in ihre polaren und dispersen Anteile [RAU10], [KOP14], [LAU16]. Abb. 12 gibt eine Übersicht über verschiedene Methoden, wobei nur die Methode nach *Owens-Wendt-Rabel-Kaelble* (OWRK) bei den durchgeführten Untersuchungen zur Anwendung kommt. Die OWRK-Methode erfordert zwei Testflüssigkeiten (siehe Kap. 7.1) und differenziert in polare und disperse Oberflächenanteile. Nach *S. Wu* [WU73] setzen sich die polaren Anteile aus Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Dipol-induzierten Dipolen sowie Wasserstoffbrückenbindungen zusammen. Die Software des Kontaktwinkelmessgeräts ermittelt anhand der o. g. Gleichungen die Oberflächenenergie und gibt separat die polaren/dispersen Anteile aus. Um den Rechenweg nachzuvollziehen, wurden im Rahmen der Masterarbeit von *K. Dantonello* [DAN17] die Oberflächenenergien für einige Werte manuell errechnet und verglichen.

Methode	Wechselwirkungskomponenten der Oberflächenenergie
Fowkes	Disperser Anteil und nicht-disperser Anteil
Owens-Wendt-Rabel & Kaelble	Disperser und polarer Anteil
Wu	Disperser und polarer Anteil
Schultz	Disperser und polarer Anteil, Messung in umgebender flüssiger Phase
Oss, Good (Säure-Base)	Lewis-Säure-Anteil und Lewis-Base-Anteil
Extended Fowkes	Disperser und polarer Anteil und Anteil der Wasserstoffbrückenbindungen
Zisman	keine Zerlegung in Komponenten; Bestimmung der kritischen Oberflächenspannung
Neumann	keine Zerlegung in Komponenten

Abb. 12 Verschiedene Methoden/Modelle zur Berechnung der Oberflächenenergie

### 3.4.2 Zusammenhang Oberflächenenergie und Adsorption

Alle an der Phasengrenze stattfindenden Wechselwirkungsvorgänge zwischen Adsorptmolekülen einer Mono-oder Polylage beeinflussen die Vorgänge an den Grenzflächen der einzelnen Phasen [SON77]. Das bedeutet, jedes adsorbierte Molekül kann die Oberflächenenergie sowohl positiv als auch negativ beeinträchtigen. Die Vorgänge Adsorption – Desorption und Oberflächenenergie – stehen im Gleichgewicht zueinander [COL72] und können mittels der Gibbs'schen-Enthalpie<sup>5</sup>-Gleichung beschrieben werden (Gleichung nach *J.W. Gibbs*, 1892). Diese Gleichung besagt, dass sich die Enthalpie von Phaseninnerem und Phasengrenze nur anhand der Oberflächenenergien unterscheidet [LAU16]. Durch den Zusatz von Fremdmolekülen, gasförmig als auch flüssig, kann sich die Oberflächenenergie in beide Richtungen verändern. Besonders deutlich wird die Enthalpieänderung bei der Verwendung haftvermittelnder Substanzen [LAU16] (Abschnitt II, Kap. 5.3.). Im Allgemeinen wirken sich die Adsorptschichten auf die Benetzungsgleichgewichte an der S/L und der S/G-Grenzfläche aus und ändern die Grenzflächenspannung am Dreiphasenpunkt, woraus wiederum veränderte Kontaktwinkel und Oberflächenenergien resultieren [DÖR02]. Bezogen auf Größe und Länge der Adsorptmoleküle konnte *G. Bakker* [BAK28] den Zusammenhang herstellen, der besagt, dass die Oberflächenenergie durch große/ lange Moleküle reduziert wird und andererseits kurze Moleküle die Oberflächenenergie erhöhen. Die Theorie der Molekülgröße kann auch auf die Molekülanzahl und somit auf die Adsorptionsisotherme von *I. Langmuir* (1921) übertragen werden. *Langmuir* stellte in seinen Untersuchungen fest, dass eine Festkörperoberfläche über eine bestimmte Anzahl an freien Plätzen verfügt und im Falle der vollständigen Besetzung dieser Plätze, zusätzliche Moleküle nicht mehr adsorbiert werden können und letztendlich dissoziieren [BUT13], [LAU16].

---

<sup>5</sup> Gibbs'sche freie Enthalpie für die Oberfläche: die Gleichung gilt bei gleichem Druck und gleicher Temperatur im Volumen und an der Phasengrenze, sowie bei gleichem chemischen Potential [LAU16]. Zur weiteren Vertiefung der Thematik wird auf [BUT13], [LAU16] verwiesen.



## 4 Grundlagen der Plasmaphysik

Das folgende Kapitel beschreibt zunächst einige elementare Prozesse der Plasmaphysik, welche zum weiteren Verständnis der Arbeit unabdingbar sind (Kap. 4.1-4.3.3). Dabei wird nur die für die bearbeitete Thematik notwendige Theorie erläutert und diskutiert. Da der Schwerpunkt der Arbeit den Einfluss von Plasmabehandlungen auf polymere Oberflächen mittels Sauerstoffplasmen darstellt, wird ab Kap. 4.4 speziell darauf, sowie auf die dadurch induzierten Veränderungen und deren Bedeutungen für das verwendete RTM6-CFK eingegangen.

### 4.1 Der vierte Aggregatzustand

Zunächst werden die geschichtliche Entwicklung des Plasmazustands und die Begrifflichkeiten erläutert. Anschließend wird der Zündvorgang erklärt, Parameter des Ionisierungsprozesses angeführt und abschließend die grundlegenden Vorgänge in einem Plasma behandelt.

#### 4.1.1 Begriff/Definition

Im Jahr 1712 wurde der Begriff „Plasma“ als eine übergeordnete griechische Bezeichnung für „das Geformte“ oder „das Gebildete“ verwendet [WOL12], [KAU13]. Der tschechische Physiologe *Jan Evangelista Purkinje* prägte den Begriff im Zusammenhang mit dem menschlichen Blutplasma im Jahr 1840 [WOL12]. Erst im Jahr 1927 erwähnte *Irving Langmuir* den Begriff in seiner heutigen Form als vierten Aggregatzustand und stellte einen Vergleich zum Blutplasma bezogen auf „einen Fluss von Elektronen her“ [1929] [RAU10]. In Zusammenarbeit mit weiteren Wissenschaftlern gelang es Langmuir, wichtige Begrifflichkeiten der heutigen Plasmaphysik, wie z.B. Plasma-Elektronendichten und Wechselwirkungen zwischen Plasmapartikeln und Umgebungspartikeln zu definieren.

Bezogen auf die vier Aggregatzustände der Materie entsteht „Plasma“ aus einem Gas, in welchem durch einen Temperaturanstieg von über 3000 K [FUS92] Atome/Moleküle stark beschleunigt aufeinandertreffen und durch diese Stoßprozesse aus Atomen negative Elektronen, positive Ionen und Neutralteilchen entstehen. Das vorher elektrisch neutrale Gas geht somit in einen ionisierten Zustand über. Das erzeugte Plasma kann je nach Stoßintensität teil-oder vollionisiert sein. Abb. 13 stellt die vier Aggregatzustände gegenüber.

Der Anteil der Atome, die in positiv geladene Ionen umgewandelt werden, stellt den Ionisierungsgrad dar (Kap. 4.2.1). Einige Prozent an ionisierten Atomen reichen bereits aus, um dem Plasma seine charakteristischen Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit und Magnetfeldabhängigkeit, zu ermöglichen [FUS92]. Stoßprozesse und Wechselwirkungen zwischen geladenen Plasmabestandteilen, sowie geladenen Teilchen mit Neutralteilchen fallen unterschiedlich stark aus (Kap. 4.2.4), als Ursachen dafür können wirkende Coulombkräfte als auch Van-der-Waals-Kräfte genannt werden [FUS92].

Durch ein elektrisches Feld wird das Verhältnis von positiven zu negativen Ladungen konstant gehalten, das Plasma ist nach außen elektrisch neutral [ARZ72]. Diese Eigenschaft wird als „quasineutral“ bezeichnet [JAN92], [RAU10]. In Kap. 4.1.2 werden die Parameter erläutert, die zur Aufrechterhaltung des Plasmazustands erforderlich sind.

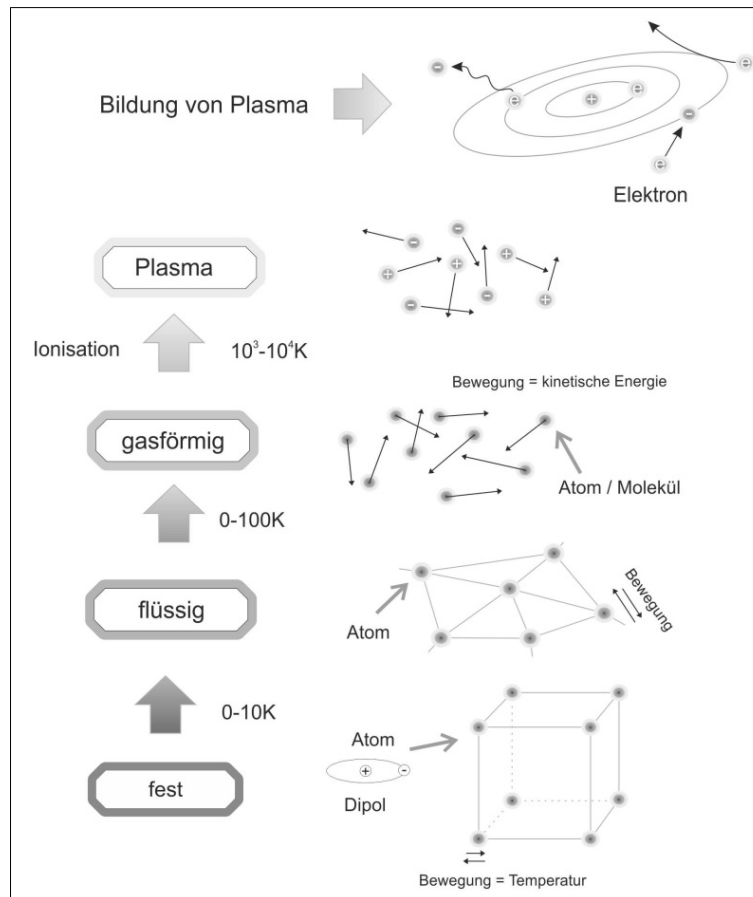


Abb. 13 Die vier Aggregatzustände angelehnt an [KAW10]

Praktische Anwendungen im Bereich der Plasmaphysik begannen zwischen 1950-1960 mit der Fusionsforschung des russischen Tokamak. Bereits in den 1970er Jahren wurden Plasmen für die Fertigung von integrierten Stromkreisen mikroelektronischer Schaltungen, sowie Halbleiterbauelementen für Computer und Automobil genutzt. Heutzutage werden Niederdruck- als auch Atmosphärendruckplasma-Anwendungen unter anderem für die Oberflächenmodifikation von Materialien im Bereich der Biomedizin, Lebensmitteltechnik, Textilien, Polymere, Automotive und Solarenergie eingesetzt [RAU10], [WOL12]. Die speziellen Einsatzmöglichkeiten werden im Kapitel 4.3 erläutert.

### 4.1.2 Plasma-Erzeugung

Wird in einem gasgefülltem Raum eine Spannung zwischen zwei Elektroden (Anode/Kathode) angelegt, baut sich zwischen ihnen ein elektrisches Feld auf. Befinden sich in dem vorhandenen Gas geladene Teilchen in Form von Elektronen oder Ionen werden diese Ladungsträger durch das elektrische Feld beschleunigt. Elektronen diffundieren in Richtung Anode, während Ionen zur Kathode hin beschleunigt werden, ein elektrischer Strom entsteht. Kommt es zu einer ausreichenden Anzahl an Zusammenstößen der Ladungsträger untereinander, können diese wiederum weitere Ladungsträger ionisieren. Liegen dabei gleichzeitig eine ausreichend hohe Feldstärke, sowie ein langer Beschleunigungsweg der Ladungsträger vor, kann der Stoßionisierungsprozess „lawinenartig“ fortgeführt werden. Es kommt zu einem Zündvorgang, wodurch ein Plasma entsteht. Kann das Plasma durch diesen Vorgang aufrechterhalten werden, bezeichnet man dieses als „selbstständige Entladung“ bzw. Glimmentladung [JAN92], [FRA04], [HAR10], [RAU10], [STR11], [ZAC12], [KAU13].

Jede Art der Gasentladung weist eine charakteristische Zündspannung auf, die den „Paschen-Kurven“ entnommen werden kann. Sie beschreiben den Zusammenhang zwischen der minimalen Zündspannung, dem vorhandenen Druck und dem Elektrodenabstand (*F. Paschen*, 1889), dargestellt in Abb. 14 [JAN92].

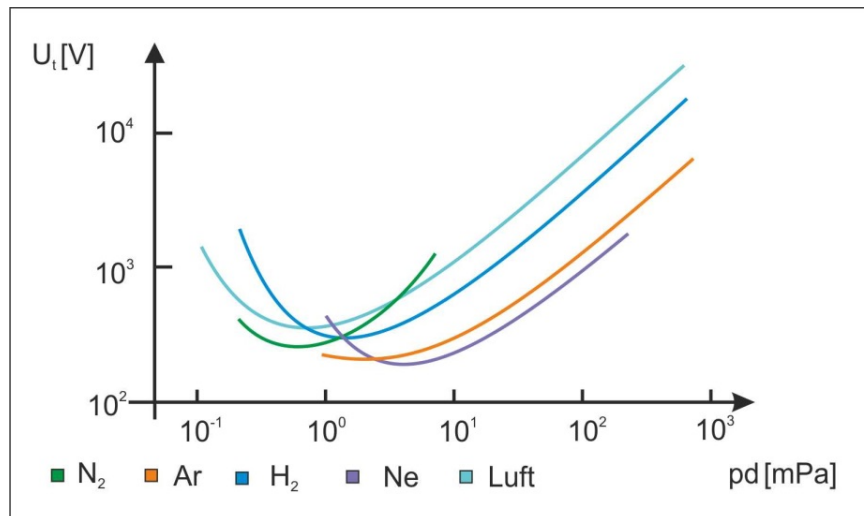


Abb. 14 Paschenkurve für verschiedene Gase, angelehnt an [STR11], [ZAC12]

Ist die Zündspannung erreicht, findet ein starker Stromanstieg statt, wobei die Spannung konstant bleibt. Der Bereich der konstanten Spannung wird auch als Townsend-Entladung bezeichnet, die entstehenden Ladungsträger führen zu keiner Beeinflussung des elektrischen Feldes [ZAC12]. Steigt die Stromstärke jedoch an, entsteht durch die Vielzahl von inelastischen Elektronenstoßprozessen (Kap. 4.2.5) ein „Glimmen“, welches als intensive Leuchterscheinung wahrnehmbar ist [FRA04]. Dieser Prozess ist durch Drücke im Bereich einiger 100 Pa, Spannungen von 100 V, sowie Stromstärken von einigen mA gekennzeichnet [KAU13]. Auf die unterschiedlichen Zonen der Glimmentladungen wird in Kap. 4.3.1 ausführlich eingegangen. Bei einem weiteren Stromstärkenanstieg auf einige Ampere bei gleichzeitig abfallender Spannung auf  $\sim 10$  V werden sehr viele neue Ladungsträger gebildet. Das Plasma stellt sich als Lichtbogen, genannt Bogenentladung, dar, welcher wiederum einen starken Spannungsabfall bewirkt. Der Vorgang der Gasentladung ist schematisch mit charakteristischen Strom- und Spannungsverläufen als Gasentladungskennlinie in Abb. 15 veranschaulicht.

Der grundlegende Unterschied der Glimmentladung zur Bogenentladung ist die Temperaturdifferenz zwischen Elektronen und Ionen bzw. Neutralteilchen. Bei einer Glimmentladung weisen die Elektronen hohe Temperaturen auf (mehrere 10.000 K). Ionen und neutrale Gasteilchen liegen dagegen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis einige Hundert Kelvin. Da die leichten Elektronen nicht in der Lage sind die schweren und dadurch trägen Ionen aufzuheizen, bleiben die Elektroden kalt, man spricht von einem Nichtgleichgewichtsplasma (Kap. 4.3). Bei einer Bogenentladung kommt es durch die hohen Stromstärken zu einer Aufheizung der Kathode, welche Temperaturen von mehreren Tausend Grad in die Elektroden einbringen. Dadurch steigt die Stoßfrequenz, Wechselwirkungen zwischen allen Plasmateilchen nehmen zu. Elektronen- und Ionentemperaturen gleichen sich dadurch an. Das Nichtgleichgewichtsplasma geht in ein thermisches, gleichtemperiertes Plasma über [JAN92], [KAU13] [KEU14]. Thermische Plasmen sind in der Lage sich durch Thermoemission<sup>6</sup> von Elektronen an der Kathode selbstständig aufrechtzuerhalten [STR11].

<sup>6</sup> Thermoemission: bei ausreichend hohen Temperaturen treten aus glühenden Metallen Elektronen aus (Glühelastischer Effekt nach Edison) [RED04]

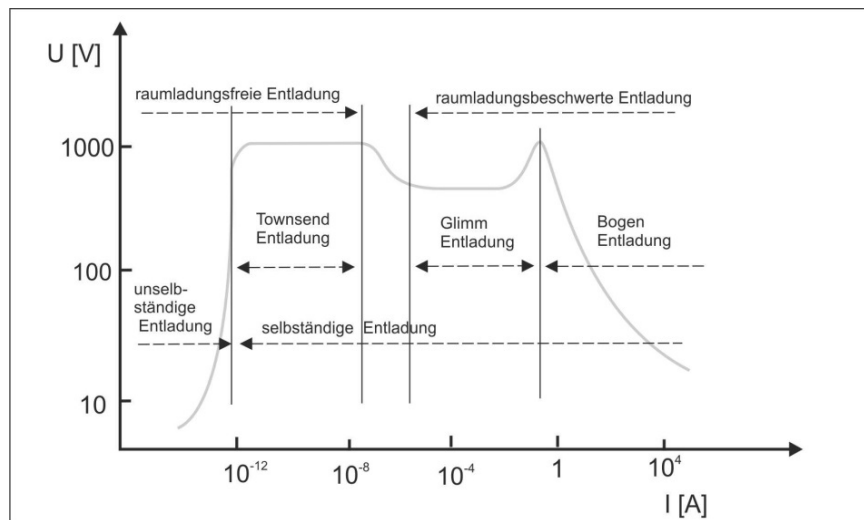


Abb. 15 Gasentladungskennlinie, angelehnt an [JAN92], [ZAC12]

## 4.2 Plasmaeigenschaften und Parameter

### 4.2.1 Ionisierungsgrad

Die Existenz eines Plasmas ist durch ein Temperaturminimum gekennzeichnet, unterhalb dessen keine Ionisierungsprozesse stattfinden. Alle im Gas enthaltenen Bestandteile liegen als Neutralteilchen vor [DUX01]. Der Ionisierungsvorgang bezeichnet die Abtrennung eines oder mehrerer Hüllenelektronen von einem neutralen Atom durch äußere Energiezufuhr [JAN92]. Die Energiezufuhr kann dabei durch elektrische Felder oder durch Stoßprozesse zwischen einzelnen Plasmabestandteilen eingebracht werden. Die benötigte Ionisierungsenergie stellt die Bindungsenergie dar, die zur Abtrennung eines Elektrons von einem Atom benötigt wird, das bedeutet, die Ionisierungsenergie ist gasabhängig. Man kann zwischen zwei grundlegenden Ionisierungsprozessen unterscheiden:

- die Stoßionisation (Kap. 4.2.5), bei welcher durch den Zusammenprall eines Elektrons mit einem Atom, ein Ion und zwei Elektronen entstehen.
- die Strahlungsionisation, bei der ein angeregtes Photon<sup>7</sup> von einem Atom absorbiert wird und es in ein Ion und ein Elektron spaltet.

Beide Prozesse können reversibel als Rekombination (Kap. 4.2.5) erfolgen [GOL97].

Der Ionisierungsgrad beschreibt den Anteil der ionisierten Atome/Moleküle:

$$\alpha = n_i / n_0 \quad (5)$$

$n_i$  = Anzahl an Ionen  $n_0$  = Gesamtanzahl aller Teilchen

[JAN92], [GRI94], [HAR10], [FRI11].

<sup>7</sup> Photonen: werden auch als „Lichtteilchen“ bezeichnet und entstehen durch elementare Anregung des elektromagnetischen Feldes [JAN92]

Für nicht thermische, kalte Plasmen liegt dieser bei  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  [RAU10]. Für Atmosphärendruckplasmen konnte ein Zusammenhang zwischen Plasmatemperatur und Ionisationsgrad hergestellt werden. Mit zunehmender Temperatur steigt der Ionisierungsgrad an [HAR10].

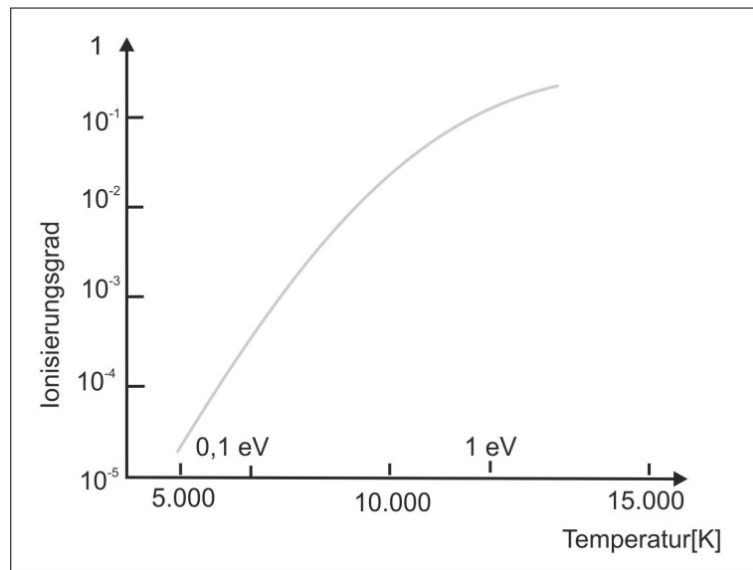


Abb. 16 Ionisationsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur, angelehnt an [HAR10]

#### 4.2.2 Debye-Abschirmung und Plasmafrequenz

Ionen und Elektronen sind innerhalb eines Plasmas inhomogen verteilt. Von einem positiv geladenen Ion werden überwiegend negative Elektronen angezogen. Das führt dazu, dass neben der Verdichtung negativer Ladungen um das positive Ion auch eine Abstoßung von positiven Ladungen resultiert. Dieser Vorgang stellt einen Abschirmungseffekt negativer gegen positive Ladungen dar [RAU10], [STR11], [KAU13]. Der Abstand zwischen gleichartigen Ladungen ist somit immer größer als zwischen Teilchen mit unterschiedlichen Polaritäten [FUß92]. Das Volumen der Abschirmung mit dem Radius der Debye-Länge beschreibt die Debye-Kugel. Sie definiert die Abschirmung eines elektrischen Feldes innerhalb eines Plasmas [STR11], [KEU14]. Jedes Atom des Plasmas versucht von außen kommende elektrische Strahlung durch ein aufgebautes fluktuierendes elektrisches Feld abzuhalten, um so einer Ladungsverschiebung und einer Gefährdung der Quasineutralität entgegenzuwirken [HAR10], [KEU14].

Die Debye-Länge wird beschrieben mittels:

$$\lambda_D = \sqrt{\epsilon_0 \cdot k_B \cdot T / n_e \cdot e^2} \quad (6)$$

$\epsilon_0$ = elektrische Feldkonstante=  $8,85 \cdot 10^{-12}$  As/Vm ;  $k_B$ = Boltzmannkonstante=  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Nm/K;  
 $n_e$ = Elektronendichte [ $m^{-3}$ ]

(von 1923, abgeleitet für Elektrolyte, *P. Debye*) [KAU13]

Bei Entnahme eines einzelnen Elektrons aus dem Plasma, würde das elektrische Gleichgewicht gestört werden. Es würde zu oszillatorischen Schwingungen kommen, die einen Ausgleich des gestörten elektrischen Feldes herbeiführen [GRI94]. Auf Grund der geringen Masse der Elektronen schwingen diese mit einer bestimmten Frequenz, wohingegen Ionen wegen der höheren Masse ortsfest bleiben [KAU13].

Elektronen schwingen innerhalb eines Plasmas um die Ionen mit einer bestimmten Frequenz, der Elektronenplasmafrequenz:

$$\omega_p = \sqrt{e^2 \cdot n_e / \epsilon_0 \cdot m_e} \quad (7)$$

$m_e$  = Elektronenmasse [GRI94], [KAW10]

Die Elektronenplasmafrequenz ist von der Elektronendichte  $n_e$  abhängig, aber unabhängig von der Wellenlänge oder Amplitude der eingebrachten Störung [KAU13].

Trotz der Annahme der Ortsbeständigkeit von Ionen, ist auch hier von einer geringfügigen Schwingung auszugehen, daher kann eine Ionenplasmafrequenz definiert werden, welche aber durch die geringe Größe für die Abschirmung des elektrischen Feldes nicht von Bedeutung ist [DUX01].

### 4.2.3 Elektronendichte und mittlere freie Weglänge

Die Elektronendichte ( $n_e$ ) beschreibt die Anzahl an Elektronen in einem Volumen [FRA04]. Je nach Art des Plasmas liegen unterschiedliche Elektronendichten, auch bezeichnet als Plasmadichten, vor. Niederdruckplasmen enthalten einen geringeren Gehalt an Elektronen und Ionen und aufgrund des Vakuums weniger Fremdbestandteile, wie freie Radikale, Verunreinigungen und weitere. Die Elektronendichte beträgt  $\sim 10^{11}$ - $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Bei Atmosphärendruckplasmen sind sämtliche Atome der Umgebungsatmosphäre, sowie dadurch entstehende Reaktionsprodukte am Prozess beteiligt, die Elektronendichte ist mit  $\sim 10^{12}$ - $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  höher [PAJ09]. Ein weiterer Grund für die höhere Elektronendichte ist die Wahrscheinlichkeit von Aufheizeffekten an der Kathode bei ADP-Plasmen und dadurch bedingte Thermoemissionen, die zu einem Anstieg der Elektronendichte führen [PAJ09].

Wird ein Elektron mittels eines elektrischen Feldes in einem Gasraum beschleunigt, benötigt dieses Elektron eine bestimmte Weglänge um ausreichend Energie für einen Stoß-bzw. Ionisierungsprozess zu sammeln. Dieser Weg wird durch die mittlere freie Weglänge  $\lambda_f$  gekennzeichnet und beschreibt den Abstand zwischen zwei Stoßprozessen in Abhängigkeit von Dichte ( $n$ ) und Temperatur ( $T$ ) [FRA04], [HAR10], [ZAC12], [KAU13]. Die Temperatur-Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge spielt besonders bei thermischen Plasmen eine Rolle, es gilt, je heißer das Plasma, desto größer die mittlere freie Weglänge [GOL97], [FRA04], [KAU13].

$$\lambda_f = 10^{16} \cdot T / n \quad (8)$$

es gelten die Einheiten [ $m = eV^2/m^{-3}$ ] [DUX01], [KAU13]

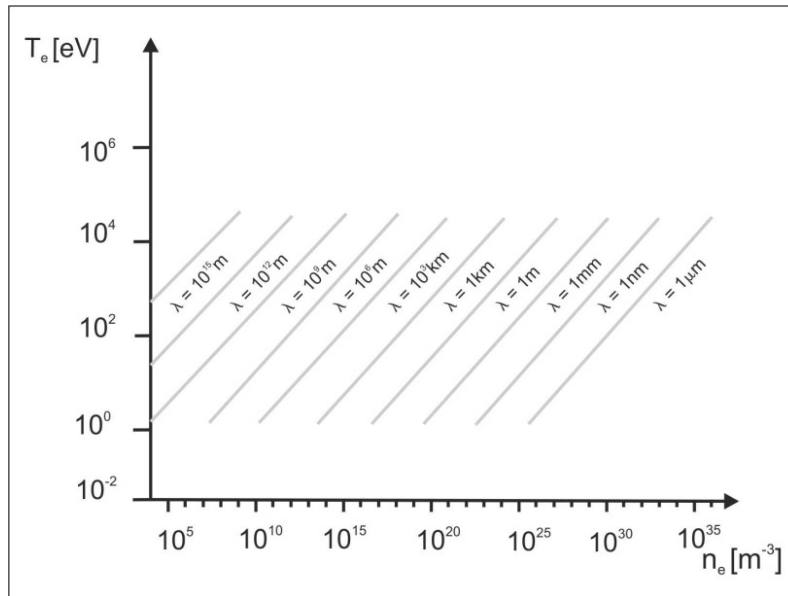


Abb. 17 Freie Weglänge in heißen Plasmen in Abhängigkeit von Elektronendichte und Temperatur, in Anlehnung an [DUX01]

Die mittlere freie Weglänge ist bei NDP-Plasmen mit  $\lambda_f = 0,01\text{--}10\text{ cm}$  höher als bei ADP-Plasmen ( $\lambda_f = 68\text{ nm}$ ) [PAJ09], [HAR10]. Durch die größere Anzahl an Stoßpartnern im ADP im Vergleich zum Vakuum des NDP, führen die häufigeren Stoßprozesse zu einem höheren Ionisierungsgrad des ADP-Plasmas [WOL12]. Theoretisch bringt eine höhere mittlere freie Weglänge einen höheren Ionisierungsgrad hervor. Bei ADP sind zwar weniger Elektronen vorhanden, die zur Ionisierung beitragen, durch die erhöhte Stoßfrequenz können jedoch schneller Ionisierungen erfolgen. Als eine weitere Ursache für einen geringen Ionisierungsgrad trotz hoher freier Weglänge im NDP-Plasma, nennt *U. Stroth* Wechselwirkungen mit den Wänden des Vakuumbehälters oder mit vorhandenen Neutralgasen, wie in Kap. 4.3.1 beschrieben.

## 4.2.4 Stoßprozesse

Alle Bestandteile eines Plasmas sind kontinuierlich in Bewegung und führen zu Zusammenstößen unterschiedlichster Partikel (Ionen, Elektronen, Neutralteilchen). Ausgelöst dadurch, entstehen Änderungen der Partikelflugbahnen, sowie Energieübertragungen- und Änderungen. Dabei können zwei grundlegende Stoßprozesse unterschieden werden, die elastischen und die inelastischen Kollisionen [GRI94].

Elastische Stoßprozesse treten zwischen geladenen und ungeladenen Partikeln auf, nachfolgend bezeichnet als Elektron (e), Ion (i) und Neutralteilchen (n). Des Weiteren treten auch Kollisionen von ausschließlich ungeladenen Teilchen auf (n-n). Elastische Stoßprozesse bewirken „billardartige Berührungsstöße“ [JAN92], die eine Richtungsänderung der Partner hervorrufen. Es kommt zu einem Austausch von kinetischer Energie, wobei die innere Energie des Stoßpartners unverändert bleibt [ARZ72], [DUX01], [FRA04], [FRI12]. Wieviel Energie bei diesem Stoßprozess übertragen wird, ist abhängig von dem Massenverhältnis der Stoßpartner zueinander [GRI94]. Durch den großen Massenunterschied zwischen Ionen und z.B. Neutralteilchen findet hier ein kleiner Energietransfer und auch nur eine geringe Flugbahnänderung des schweren Teilchens statt [JAN92], [FRA04]. Beispielhaft für einen elastischen Kollisionsvorgang kann hier der Coulombstoß angeführt werden, bei welchem die Debye-Abschirmung die Abstände der Teilchen im Plasma beeinflusst (Kap. 4.2.2) [ARZ72], [DUX01], [KAU13].

Inelastische Stöße finden ausschließlich zwischen geladenen Partikeln statt, z.B. (i-e; i-i; e-e). Es erfolgt eine Transformation der inneren Energie (kinetischer Energie) in potentielle Energie. Dabei können teilchenzerstörende oder teilchenaufbauende Vorgänge, wie Ionisierungs- und Anregungsstöße, vorkommen [GOL97], [FRI09]. Inelastische Stöße sind charakteristisch für große Energieverluste der Elektronen, welche neben der Ionisierung auch Vorgänge wie Schwingungen und Rotationen der Stoßpartner auslösen [FRA04]. Diese Art der Kollision ist notwendig für die Aufrechterhaltung des Plasmazustands, dabei muss die kinetische Energie, eines Teilchens jeweils höher sein als die zur Ionisierung benötigte Energie des anzuregenden Atoms [JAN92].

Weitere Reaktionen, die überwiegend mit der Anwesenheit von Elektronen und/oder Photonen stattfinden, sind im folgenden Kapitel aufgeführt.

### 4.2.5 Vorgänge im Plasma

Neben der Ionisierung und den bereits erwähnten Stoßprozessen finden im Plasma weitere Prozesse statt.

Zunächst wird auf die Vorgänge zwischen Elektronen mit schweren Partikeln (Atome, Moleküle), als auch auf die Reaktionen zwischen schweren Partikeln untereinander eingegangen. Zu den schweren Partikeln zählen neben Atomen und Molekülen, Radikale und Ionen. Reaktionen zwischen neutralen Partikeln gehören ebenfalls zu den Schwerteilchenreaktionen. Alle genannten Vorgänge werden zusammengefasst als homogene Reaktionen bezeichnet [GRI94].

**Anregung:** Die Anregung von Elektronen führt zu nachfolgenden Stoß- und Ionisierungsprozessen. Angeregte Partikel werden auf ein höheres Energieniveau gehoben. Kommt es zu einer Energieabgabe angeregter Elektronen, findet ein Rückgang auf ein niedrigeres Energieniveau (Relaxation) statt, wobei eine Strahlungsabgabe in Form von Photonen erfolgt [GEO16]. Dadurch können im Plasma Lichtreaktionen in Form von ultraviolett bis sichtbarem Licht ausgelöst werden [GRI94]. Der Vorgang der Anregung ist meist sehr kurzlebig und kann mittels spektroskopischer Verfahren untersucht werden [PAJ09].

**Dissoziation:** Unter einer Dissoziation versteht man den Zerfall eines Atoms/Moleküls nach einem inelastischen Stoß mit einem Elektron. Diese ist nur möglich, wenn die Höhe der Anregung des Moleküls einen spezifischen Grenzwert überschreitet. Die Grenzwerte für die Dissoziation in positive Ionen oder neutrale Partikel sind aus Tabellen entnehmbar. Der Zerfall in neutrale Partikel erfolgt in sehr kurzer Zeit ( $10^{-13}$  Sek.) [GRI94], [FRA04], [PAJ09].

**Rekombination:** Geladene Partikel wechselwirken mit Partikeln entgegengesetzter Ladungen. Positive und negative Ladungen rekombinieren zu neutralen Partikeln. Die neutralen Partikel können wiederum ionisiert werden und somit den Plasmazustand aufrechterhalten. Je geringer dabei die Plasmatemperatur, desto länger der Lebenszyklus der Neutralteilchen [CLA05]. Während der Rekombination müssen hohe Energiepotentiale übertragen bzw. abgegeben werden. Dieses kann entweder über die Übertragung von Energie auf große Moleküle mit einer hohen Anzahl an Freiheitsgraden, Energieabgabe an die Reaktorwand oder in Form von Photonenstrahlung erfolgen [GRI94], [GOL97], [HIP07], [FRI11].

Die erwähnten homogenen Reaktionen treten alle in der positiven Säule des Kathodenraums bei Glimmentladungsvorgängen auf [GRI94] (Kap. 4.3.1). Die Übertragung auf Atmosphärendruckplasmen ist nur eingeschränkt möglich und wird in Kap. 4.3.2 beschrieben.

Der Vollständigkeit halber müssen hier die heterogenen Vorgänge des Plasmas genannt werden. Heterogene Reaktionen finden zwischen Plasmapartikeln, Bauteil-Oberflächen, sowie Reaktorwänden statt. Diese als Wechselwirkungen bezeichneten Vorgänge können z.B. sein [FRI12]:



- Adsorption
- Diffusion/Absorption
- Desorption
- Redepositionierung
- Erosion
- Kontamination

Die genannten Vorgänge wurden ausführlich in Kap. 3.2. erläutert und werden in Kap. 4.4.2 bezogen auf die Relevanz von Oberflächen-Plasma-Wechselwirkung diskutiert.

### 4.3 Nichtgleichgewichtsplasmen

Charakteristisch für Nichtgleichgewichtsplasmen sind die unterschiedlichen Temperaturen zwischen Ionen, Elektronen und Neutralteilchen. Daher kann für diese Plasmen auch die Bezeichnung nichtisothermes Plasma gewählt werden [JAN92], [KAU13]. Weiterhin findet die Benennung „Kalte Plasmen“ Anwendung, da die Mehrzahl an schweren Partikeln (Ionen, Neutralteilchen) Temperaturen im Bereich Raumtemperatur oder geringfügig höher aufweisen [GRI94]. Typische Elektronentemperaturen dagegen liegen bei 1-10 eV (1eV= 11.600 K) [FRA91].

Nichtgleichgewichtsplasmen kommen zustande, indem Energien ausschließlich einzelnen Partikeln zugeführt werden, welche auf Grund ihres hohen Massenunterschiedes nicht in der Lage sind, sich die vorhandene Energie gegenseitig zu übertragen [JAN92]. Das bedeutet, kleine heiße Elektronen können die schweren kalten Ionen bzw. Neutralteilchen nicht erwärmen, so dass das vorhandene Gas Raumtemperatur aufweist [RAU10]. Kommt es bei niedrigem Druck zu einer Abnahme der Elektronendichte, wird die Anzahl der Stoßpartner immer geringer, die Einstellung eines thermischen Gleichgewichts wird behindert [FRI09], [RAU10].

Für die Erzeugung eines Plasmas werden elektrische oder magnetische Felder benötigt, die über verschiedene Generatoren erzeugt werden können. Je nach Frequenzbereich und Art der Energieeinkopplung können zwischen AC/DC-Niederfrequenzwellen (<100kHz) [KAW12], Radiofrequenzwellen (13,56 MHz), Mikrowellen (2,45 GHz) unterschieden werden [HAR10]. Das Verhalten der im Gas enthaltenen Partikel wird durch die Höhe der Frequenzanregung beeinflusst. Z. *Pajkic* beschreibt dieses mittels der Einteilung der Frequenzen in der folgenden Abbildung:

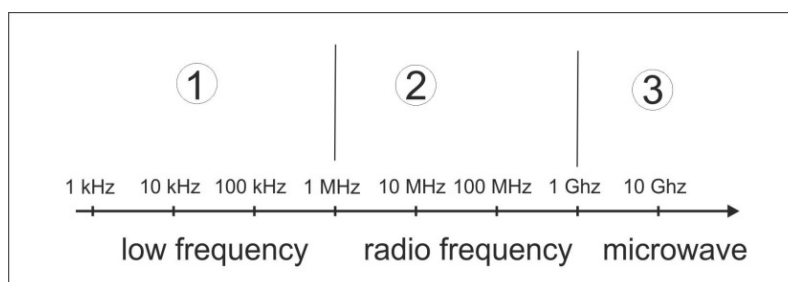


Abb. 18 Verhaltensweisen von Elektronen in einem elektrischen Feld in Abhängigkeit von ihrer Anregungsfrequenz, in Anlehnung an [PAJ09]

1. Elektronen und Ionen bewegen sich mit den Oszillationen des elektrischen Feldes
2. Ausschließlich Elektronen folgen den Oszillationen des elektrischen Feldes, die Ionen werden durch die Stärke des elektrischen Feldes beeinflusst. Die Anzahl an Kollisionen untereinander nimmt zu.
3. Verstärkung des gezeigten Verhaltens im RF-Feld

Nachstehend werden die für die vorliegende Arbeit relevanten Plasmaverfahren hinsichtlich Erzeugung, Unterschiede, sowie deren Vor- und Nachteile betrachtet.

### 4.3.1 Niederdruckplasma

Wie bereits in Kap. 4.3 angeführt, wird zwischen zwei Elektroden eines Parallelplattenkondensators mittels einer angelegten elektrischen Spannung ein Niederdruckplasma erzeugt. Die stattfindenden Entladungen eines ND-Plasmas „Glimmen“ im Druckbereich von  $10^{-5}$  bar bis etwa 0,1 bar [JAN92], was für vorliegende Untersuchungen zwischen 0,1-0,8 mbar betrug. Durch die sichtbaren Glimmvorgänge während der Anregung durch inelastische Stöße, wird das NDP als Glimmentladung bezeichnet. Das Glimmen wird durch die Relaxation angeregter Elektronen und resultierender Energieabgabe erzeugt (Kap. 4.2.5). Zwischen Kathode und Anode befinden sich bei DC-Entladungen Bereiche mit unterschiedlichen Leuchtintensitäten, die auf unterschiedlich starke Relaxationsprozesse hindeuten. Es werden dabei ausgehend von der Kathode Hell- und Dunkelräume unterschieden, die je nach Gasart, Druckverhältnis und Leistung des Generators verschiedene Ausdehnungen aufzeigen [FRA04]. Wie folgt unterscheidet man:

Ausgehend von der Kathode folgt zunächst der *Aston Dunkelraum* (D1), Elektronen haben zu wenig Energie um Atome anzuregen. Daraufhin treffen die Elektronen auf den *Kathodensaum* oder auch *Kathodenschicht* genannt (H1), welche durch Rekombination von auftreffenden Ionen und verlassenden Elektronen entsteht. In dieser Schicht können Elektronen durch geringe vorhandene Energie Gasatome anregen, wodurch Leuchtvorgänge ausgelöst werden. Jedoch nimmt bei weiterer Beschleunigung der Wirkungsquerschnitt ab, es folgt der *Hittedorf-Dunkelraum* (D2), welcher sich zusammen mit D1 als besonders dunkler Raum auszeichnet. Erst in der *negativen Glimmzone* (H2) besitzen die Elektronen ausreichend Energie um Ionisierungen von Atomen vorzunehmen. Es liegen viele Elektronen vor, die Leuchtintensität ist sehr ausgeprägt [HIP07]. Durch die Wellenlänge des ausgesendeten Lichts ergibt sich, bezogen auf Sauerstoff als Arbeitsgas, ein gelbliches Leuchten [FRA04]. Elektronen müssen etwa die Weglänge von H1-D2-H2 zurücklegen, um einen Ionierungsstoß zu bewirken. H2 wird durch ein elektrisches Feld zum *Farady-Dunkelraum* (D3) begrenzt. Dieser Bereich ist durch eine sehr geringe Ionisierungswahrscheinlichkeit gekennzeichnet. Daran anschließend folgt die *positive Säule* (H3). Es liegt ein positiver Ladungsüberschuss vor, da durch das aufgebaute elektrische Feld in dieser Zone ein Gleichgewicht (Quasineutralität) zwischen beschleunigten und abgebremsten Elektronen vorliegt. Elektronenenergien liegen bei  $\sim 1\text{-}2\text{eV}$  [STR11], typische Leuchterscheinungen können in verschiedene, stationäre oder bewegliche helle Zonen unterteilt werden. Die Lage der Leuchterscheinungen hängt von der mittleren freien Weglänge der Elektronen ab und ist charakteristisch für jedes Gas. Für Sauerstoff ergibt sich hier eine sichtbare bläuliche Färbung [FRA04]. Die positive Säule kann beliebig lang sein. Für Entladungsvorgänge ist diese Zone unwesentlich, diese erfolgen überwiegend im Crookschen Dunkelraum und der negativen Glimmzone [FRA04]. Das Plasma der positiven Säule ist ein Nichtgleichgewichtsplasma, durch die großen Massenunterschiede der Elektronen zu Ionen/Neutralteilchen findet keine Aufheizung der Entladung statt. Daher können z.B. brennende Leuchtstoffröhren ohne Probleme berührt werden [JAN92]. H3 wird begrenzt durch den *Anoden-Dunkelraum* (D4), welcher durch den Kontrast zu H3 heller erscheint als die Dunkelräume der Kathode. Es kommt jedoch zu einer Beschleunigung der Elektronen bis hin zu erforderlichen Anregungsenergien, wodurch ein hoher Strom Richtung Anode entsteht. Daraus ergibt sich H4, die *anodische Glimmzone*, Elektronen können dort angelagerte Gasmoleküle ionisieren.

Glimmentladungen können auch ohne Leuchterscheinungen auftreten. Man bezeichnet diese Entladungen als dunkle oder „Townsendentladungen“ [FRA91], [JAN92], [GRI94], [FRA04], [HIP07], [HAR10], [STR11], [ZAC12], [KEU14].

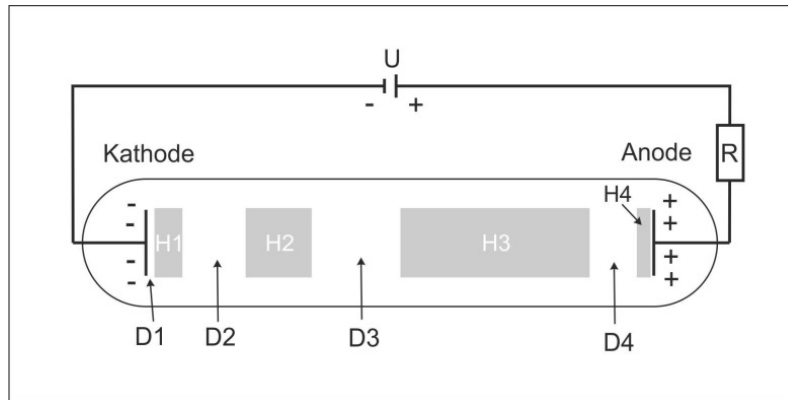


Abb. 19 Hell- und Dunkelräume einer Glimmentladung, angelehnt an [STR11]

Abb. 20. zeigt die charakteristischen Farben einer Glimmentladung für die durchgeführten Versuche mit den genannten Parametern. Die Farben kommen zustande durch die Relaxation der angeregten Partikel in energieärmere Zustände. Weiterhin wird die Gasfarbe beeinflusst durch Art und Anzahl von Verunreinigungen, sowie Parametern wie Druck, Temperatur und Wellenlänge des Gases. Verunreinigungen liegen hier durch vorhergehende Behandlungen in Form von Argongas, sowie fluoridhaltigen und silikathaltigen Abbauprodukten wie z.B. Silizium vor. Dabei ist Argon für die violette Farbgebung verantwortlich. Sauerstoff kann in Abhängigkeit von der Wellenlänge in unterschiedlichen Farben strahlen, je geringer der Druck und je höher die Elektronentemperatur, desto intensiver sind die auftretenden Leuchterscheinungen [MET16].

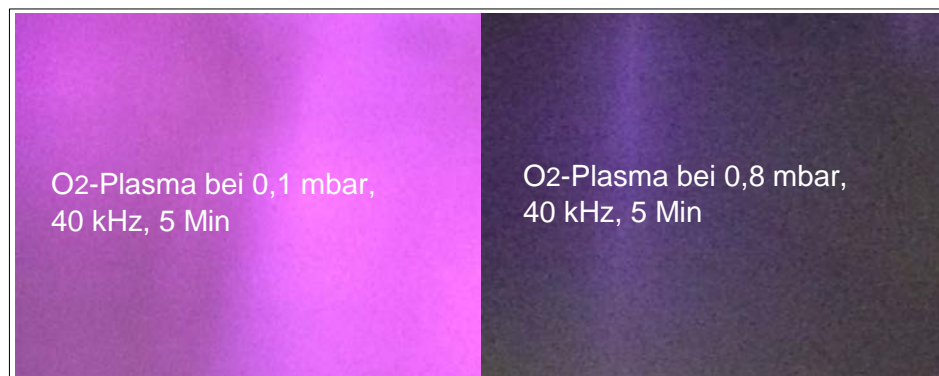


Abb. 20 Farbgebung der positiven Säule bei durchgeführten Niederdruckplasmabehandlungen

NDP-Verfahren finden Anwendung im Bereich der Oberflächenreinigung-, Glättung-, Aufrauung und Aktivierung verschiedenster Materialien, als auch bei Ätzprozessen in der Mikrosystemtechnik (Schalter- und Leiterplattenanwendungen) [JAN92], [KAW10], [WOL12]. Verschiedenste medizinische Applikationen, wie Desinfektion, mikrobielle Dekontamination und weitere Einsatzmöglichkeiten sind realisierbar [LIC14].

### 4.3.2 Atmosphärendruckplasma

Da Niederdruckplasmen in Ihren Anwendungsmöglichkeiten durch das notwendige Vakuum limitiert sind, haben sich die Atmosphärendruckplasma-Verfahren in den letzten Jahren etabliert [WOL12]. Neben unterschiedlichen Vorteilen wie Inline-Fähigkeit, Prozesszeit- und Kostenreduzierung, ergeben sich durch die Entwicklung verschiedenster Entladungstechniken, Beeinflussungsmöglichkeiten der Gasparameter- und Zusammensetzung. Dabei können die einzelnen Entladungsarten spezielle Funktionalisierungen der Werkstoff-Oberflächen bewirken [RAU10]. Problematisch im Vergleich zu NDP-Verfahren sind jedoch die Prozessstabilität und die Gleichmäßigkeit der Entladungszone, was dazu führt, dass neben den herkömmlichen Plasmamparametern, weitere Faktoren, wie auftretende Wechselwirkungen mit Atmosphärengaspartikeln und Überlagerungen der Entladungsarten resultieren können [HAR10], [PLA14]. Weiterhin kann die kurze Lebenszeit der Partikel spektroskopische Beurteilungsmethoden zur Plasmacharakterisierung erschweren [RAU10]. Merkmale der ADP und NDP-Verfahren sind in Kap. 4.3.3 gegenübergestellt.

ADP-Verfahren lassen sich in mehrere Gruppen unterteilen, welche sich durch Elektrodenanordnung- und Geometrie unterscheiden. Im Folgenden wird nur auf die zwei für diese Arbeit relevanten Gruppen, die Bogen- und die Corona-Entladung, den sogenannten Plasmajet-Verfahren, eingegangen. Dielektrische Barriereentladungen treten nach Rücksprache mit dem Anlagenhersteller bei dem eingesetzten Verfahren nicht auf.

**Bogenentladung:** wie in 4.1.2 und Abb. 15 dargestellt, kommt es durch das Anlegen einer höheren Spannung an den Elektroden zu starken Stromdichten, welche Aufheizeffekte des Elektrodenmaterials mit sich bringen. Elektronen können somit thermisch emittiert werden [JAN92], [KEU14]. Bei auftretenden hohen Drücken liegen starke Wechselwirkungsprozesse zwischen allen Plasmabestandteilen vor, dementsprechend hoch ist die Stoßfrequenz (siehe Kap. 4.2.4) [HAR10], [KEI13]. Durch die Aufheizung der Kathode auf mehrere Tausend Grad gleichen sich die Temperaturen von Elektronen und Ionen/Neutralteilchen an [KEU14]. Der gezündete Bogen enthält viele Ladungsträger und weist eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf, die Vergleichbarkeit mit einer Gewitter-Entladung (Überschlag) ist gegeben [ZAC12].

Die Einsatzgebiete der Bogenentladung sind unter anderem im Bereich der Beleuchtung (Quecksilber-, Xenon-Hochdrucklampen, Schmelzzwecke in der Metallindustrie (Schmelzen von Hochtemperatur-Materialien) und die Herstellung von Keramiken [JAN92].

**Coronaentladung:** Die Corona-Entladung ist gekennzeichnet durch kronenartige sichtbare Entladungen, wie sie z.B. an der Sonne erkennbar sind. Treten hohe Spannungen, ausgelöst durch ein starkes elektrisches Feld (10-40 kHz) [RAU10] an einer Elektrode auf, werden Elektronen beschleunigt und neben der Emittierung von Photonen werden neue Ladungsträger gebildet. Der gleiche Vorgang erfolgt an der zweiten Elektrode, so dass daraus Entladungen direkt an den Elektroden resultieren [HAR10], [WOL12]. Durch die hohe Elektronenbeschleunigung führen Corona-Verfahren zur Bildung von freien Radikalen und Kettenbrüchen an Werkstoffoberflächen, welche auch Materialschädigungen hervorrufen können [HAR10]. Das Hauptreaktionsprodukt Ozon, entsteht in weitaus größeren Mengen, als dieses bei Bogenentladungen der Fall ist [SCH98]. Die Coronaentladung kann unterschiedliche Formen annehmen, bestimmt durch Elektrodengeometrien- und Polaritäten, auftretende Spannungen und Stromstärken, als auch durch geringe Entfernungen zur Werkstoffoberfläche.

Bei den Parametervariationen der Plasmaanlage traten je nach Abstand zwischen der Plasmadüse und der Materialoberfläche optisch verschiedene Coronaentladungen auf. Die sogenannten „Büschelentladungen“ oder auch „flatternde Entladungen“ genannt, waren bei Düsenabständen bis zu 10 mm erkennbar. Abb. 21 zeigt eine Skizze einer typischen Büschelentladung. Zusätzlich können Überschläge durch die Bogenentladungen auftreten. Bezüglich dieser Überschläge muss erwähnt werden, dass sie ausschließlich bei einer elektrisch geerdeten Probe durch die starke elektrische Leitfähigkeit (metallischer Probenhalter) auftreten.

Ist die Probe hingegen elektrisch isoliert (polymerer Probenhalter) kommt auf Grund des fehlenden Stromflusses kein Überschlag vor. Abb. 56. zeigt anhand des Plasmajets den optischen Unterschied zwischen einer Bogenentladung mit Corona-Glimmen und einem elektrischem Überschlag.

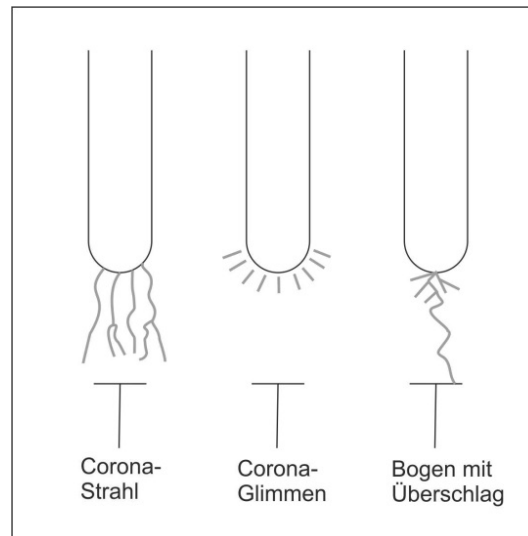


Abb. 21 Coronaentladung und Bogenentladung im Vergleich

Die Einsatzgebiete der Coronaentladungen sind im speziellen Bauteile mit flachen Geometrien, wie Polymerfolien, Metallbleche, Papiere, Schäume, Gewebe. Vorgänge wie Bedrucken, Laminieren, Metallisieren oder Beschichten können vorgenommen werden [RAU10].

Allgemein werden ADP-Verfahren heutzutage zur Aktivierung und Modifikation von Werkstoffoberflächen und zur Unterstützung von Schweiß- oder Verbindungstechniken genutzt [LIC14]. Grundsätzlich sind alle Anwendungen aus dem Niederdruckplasma-Bereich möglich, sobald die Werkstückgeometrien dieses erfordern.

### 4.3.3 NDP und ADP im Vergleich

	NDP	ADP
Druckbereich	$10^{-2}$ - $10^{-6}$ bar ~ $10^{-0,001}$ mbar ~ 1000-0,1 Pa	1 bar ~ 1013 mbar ~ 100.000 Pa
Versuche	0,8-0,1 mbar	1 bar
Gastemperatur [°C]	RT bis max. 40	150-300 (Probe) 3000-4000 (Bogen)
Elektronentemperatur [eV]	2-4	1
Entladungsart	Glimmentladung (LF-RF-Generator)	Bogen-und Coronaentladung
Stromart	DC/AC	AC (gepulst)
Entladungsdauer	kontinuierlich	1-10 ns
O <sub>2</sub> -Konzentration [1/cm <sup>3</sup> ] (O <sub>2</sub> /O <sub>-</sub> , O <sub>+</sub> /O <sub>3</sub> )	$10^{10}$ / $10^{14}$ / $10^{10}$	$10^{25}$ / $10^{16}$ / $10^{16}$
Plasmadichte [1/cm <sup>3</sup> ]	$10^{11}$ - $10^{12}$	$10^{12}$ - $10^{13}$
Zündspannung [kV]	0,2-0,8	0,05-0,2
Parameter	Druck, Zeit, Leistung Generator	Abstand, Geschwindigkeit Düse, Spannung, Frequenz, PCT
Prozesse/Anwendungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- PVD-Verfahren</li> <li>- elektronische Bauteile</li> <li>- 3D-Objekte mit Hinterschneidungen</li> <li>- Ätzprozesse</li> <li>- Reinigung &amp; Aktivierung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Behandlung von Endlosprodukten</li> <li>- Oxidschichten (Passivierung)</li> <li>- Reinigung &amp; Aktivierung</li> </ul>
Anlagentechnik	<u>Vorteile:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- gesamte Bauteil-OF</li> <li>- gleichmäßiges Plasma</li> <li>- schonender Prozess</li> </ul> <u>Nachteile:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Vakuumkammer erforderlich, daher höhere Investitionskosten</li> <li>- Batchbetrieb</li> <li>- längere Prozesszeiten</li> <li>- Verschmutzung der Kammer</li> </ul>	<u>Vorteile:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- lokale Bauteilanwendungen</li> <li>- Inline-Fähigkeit</li> <li>- keine Vakuumkammer</li> </ul> <u>Nachteile:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- hoher Gasdurchsatz</li> <li>- Plasmabehandlungsspur limitiert (8-12 mm)</li> <li>- Materialschädigung möglich</li> <li>- Knickarmroboter notwendig</li> </ul>

[SCH98], [LOM05], [RAU10], [WOL12], [DIE16], [FAN16], [MET16]

## 4.4 Einfluss von Plasmen auf Oberflächen

Seit Anfang des 20. Jahrhunderts treten Plasmabehandlungsverfahren im Hinblick auf Modifikationen von polymeren Werkstoffen und deren Oberflächen in den Vordergrund [WOL12]. Da Polymere durch ihre charakteristischen Eigenschaften wie z.B. überwiegende Unpolarität, schlechte Benetzbarkeit, sowie fehlenden funktionellen, reaktiven Gruppen, als reaktionsträge Materialien bezeichnet werden können, sind ihre Adhäsionseigenschaften dementsprechend gering ausgeprägt [FRI12]. Die Erhöhung des Anteils ihrer polaren und funktionellen Gruppen führt neben einer Verbesserung der genannten Eigenschaften ebenso zu möglichen Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen Polymeroberflächen mit anderen Materialien [HIP7]. Prozesse wie Lackieren, Beschichten und Kleben können somit qualitativ verbessert und deren Lebenszeit erhöht werden.

Durch das Einbringen von polaren Gruppen in polymere Werkstoffe, wie es mittels der Nichtgleichgewichtsplasmen der Fall ist, können gezielt chemische Bindungen erzeugt werden, welche ausschließlich in den obersten Schichten wirksam werden, ohne in die Tiefe des Materials vorzudringen [WOL12]. Dieses betrifft etwa die ersten zehn Monolagen (bis 10 nm) [AUC89], [HIP07]. So können durch Wechselwirkungen mit reaktiven Plasmaspezies nicht nur Oberflächenaktivierungen, sondern auch Depositionierungen und Umlagerungen von Atomen/Partikeln erfolgen [GRI94].

Des Weiteren werden Niederdruck- als auch Atmosphärendruckplasmen eingesetzt, um weitere chemisch-physikalische Effekte in und an oberflächennahen Schichten zu erzeugen. Einen Überblick darüber gibt das folgende Kapitel.

### 4.4.1 Modifizierungseffekte

Bei der Plasmabehandlung polymerer Werkstoffe lassen sich vier grundlegende Effekte hinsichtlich ihrer Funktionalität unterscheiden. Die Qualität und die Wirksamkeit dieser Effekte werden maßgeblich von Faktoren wie Gaszusammensetzung, Reaktorgestaltung, Parameterauswahl und letztendlich vom Material selber bestimmt [LAH11]. Zu beachten ist außerdem eine Überlagerung und Wechselwirkung der einzelnen Effekte, welche den Gesamtprozess und die analytische Beurteilung erschweren. Alle genannten Oberflächenmodifizierungen erfordern einen Aufbruch der oberflächennahen Bindungen durch reaktive Plasmaspezies (Kap. 4.4.2). Das bedeutet, je höher die mittlere Energie der Plasmaelektronen, desto schneller kann die Modifizierung einer organischen Materialoberfläche erfolgen. So sind z.B. kinetische Energien von 348 kJ/mol für den Aufbruch einer C-C-Bindung und 436 kJ/mol für die Spaltung einer C-H-Bindung notwendig. Dieses entspricht pro Teilchen einer Energie von 3,4 bzw. 4,4 eV [LAH11].

Da bei den durchgeführten Versuchen mit Überlagerungseffekten zu rechnen ist und eine Abgrenzung/Klärung vorhandener Reaktionen nicht sicher getroffen werden kann, werden alle Effekte als relevant betrachtet.

**Oberflächenreinigung:** Polymere Werkstoffe weisen direkt nach der Fertigung mehrere Lagen organischer/anorganischer Verunreinigungen oder adsorbiertem Wasser auf. Die Verunreinigungen können dabei durch Umgebungsbedingungen entstanden sein (Sauerstoff-, Kohlenstoff- oder Wasserstoff) oder durch technische Gegebenheiten hervorgerufen werden (Trennmittel, Anti-Oxidantien, Additive, Öle oder Wachse) [WOL12]. Eine Plasmabehandlung zur Oberflächenreinigung stellt nur dann eine effektive Methode dar, wenn die Plasmadauer mindestens 20 Sekunden andauert. Einige Sekunden sind für gleichmäßige Entfernung von Kontaminationen nicht ausreichend [LIS93], [GRI94]. Eine große Rolle bei der Behandlungsdauer spielt zudem die Oberflächenrauigkeit und die mittlere Rautiefe. Je rauer das Material, desto länger ist die Behandlung notwendig [WOL12]. Bei der Verwendung von Sauerstoffplasmen reagieren organische Verbindungen



## Abschnitt I

mit atomarem Sauerstoff, wodurch mittels einer „kalten Veraschung“<sup>8</sup> eine Oxidschicht gebildet wird. Weitere Verunreinigungen desorbieren durch Ionen/Elektronenbeschuss oder durch eine stattfindende Substraterwärmung [FRA04]. Anorganische Materialien, wie Salze und auch die organisch-anorganischen Silikone lassen sich dagegen nur geringfügig oder gar nicht entfernen [FRI12].

**Ätzen/Abtragen:** Das Plasmaätzen wird bei stark verunreinigten Oberflächen oder zum Abtragen dünner Schichten angewandt. Ausgelöst wird der Ätzprozess durch den sogenannten Sputtereffekt, dem Heraus-schießen von Molekülen und Atomen aus der Polymeroberfläche [LAH11]. Dieses wird erreicht, indem energiereiche Partikel zunächst auf die Oberfläche gebracht und dort zusammen mit dem Substrat gasförmige Abbauprodukte erzeugen. Die Abbauprodukte werden anschließend durch Abpumpen der Vakuumkammer beseitigt [GRI94], [FRA04]. Überwiegend wird der Ätzprozess unter der Verwendung von Edelgasen durchgeführt, da diese keine Reaktionen mit den zu behandelnden Oberflächen eingehen. Bevorzugt werden amorphe Bereiche abgetragen [LAH11], die mit abgespaltenen Polymerketten eine schwach gebundene Grenzschicht bilden. Darunter bildet sich eine aus Abbauprodukten ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,...) [LAH11], freien Radikalen, sowie Mehrfachbindungen bestehende „gealterte“ Schicht [FRI11], verdeutlicht in nachfolgender Abbildung.

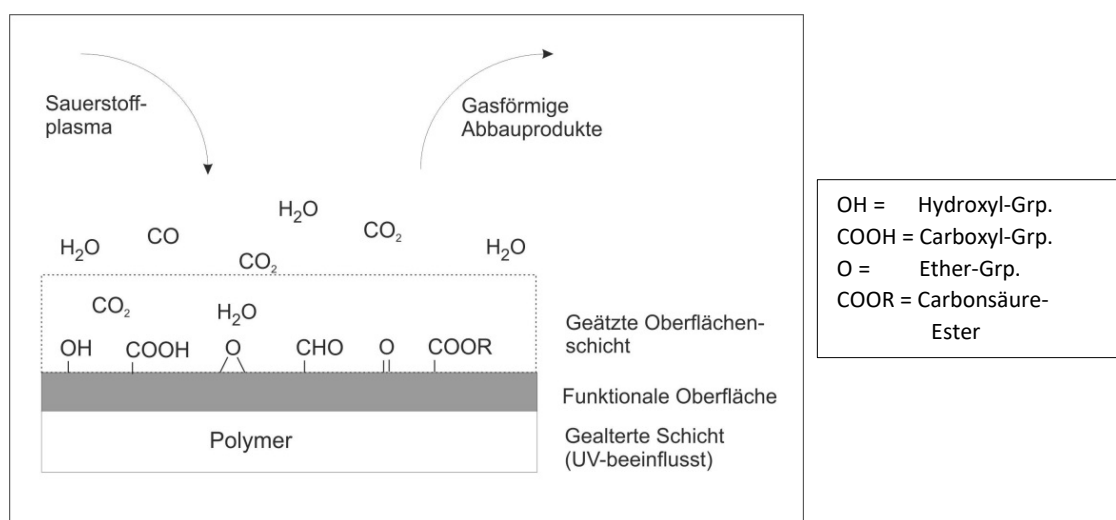


Abb. 22 Vorgang des Plasmaätzens am Beispiel des Sauerstoffplasmas, angelehnt an [FRI12]

Die resultierende Oberflächen-Topographie wird von Gasart, Behandlungsparameter als auch der Materialrauigkeit beeinflusst. Zum Beispiel konnten mit Helium-Sauerstoffplasmen bei Polymeren, Schichtstärken von 8  $\mu\text{m}$  erzielt werden. Entscheidend für die Höhe der Abtragungsrate sind die Anzahl an Seitenketten, aromatischen und polaren Gruppen. Zu hohe Anteile reduzieren die Abtragungsraten [LAH11].

Eine Vielzahl an Versuchen zeigte, dass in Niederdruckplasmen behandelte Proben einen Glättungseffekt aufweisen [LOM05], [MET16b], dagegen können Atmosphärendruckplasma-Behandlungen zu einem Rauigkeitsanstieg in Form von eingebrachten Kratern führen (Abb. 56). Eine Überbehandlung kann durchaus eine Materialschädigung herbeiführen [LIS93].

**Vernetzung:** Vernetzungsvorgänge finden zeitgleich mit anderen Plasmareaktionen statt. Durch Einwirkung von UV-Strahlung des Plasmas und/oder Ionenbeschuss können C-C und C-H-Bindungen aufgebrochen [LIS93] und Vernetzungen entweder zwischen Radikalen der Polymeroberfläche oder mit benachbarten

<sup>8</sup> Kalte Veraschung: Verbrennung des organischen Materialanteils bei Temperaturen, die nicht zu einer Schädigung des Gesamtwerkstoffes führen. Ausgelöst wird die Plasma-Veraschung durch chemische Reaktion des Plasmas mit einem Reaktivelement [FRA13]



Kettenmolekülen gebildet werden. Aus den aufgebrochenen Kohlenstoffketten werden überwiegend CO-, OH- und COOH-Gruppen gebildet [HAE91]. Durch diese können sehr stabile Verbindungen ausgebildet werden, die jedoch nur die oberflächennahen Schichten (5-50 nm) [HAE91], [LAH11], [FRI12] betreffen, wohingegen das restliche Material unberührt bleibt. Diese Art der Vernetzung tritt größtenteils bei Verwendung von Inertgasen auf [GRI94] und wird bereits bei geringen Kontaminationen der Vakuumkammer mit Edelgasen wirksam. Aber auch AD-Plasmen zeigen eine erhöhte Wahrscheinlichkeit an Vernetzungsprozessen bedingt durch den hohen UV-Gehalt bei der Plasmagenerierung. Photonen produzieren eine Vielzahl an freien Radikalen, welche an der Polymeroberfläche stabile kovalente Bindungen, sowie funktionelle Gruppen bilden, die die Adhäsionseigenschaften maßgeblich bestimmen [HIP07], [WOL12].

Das bedeutet, die Wahrscheinlichkeit von Vernetzungsreaktionen der untersuchten CFK-Oberflächen ist einerseits durch vorherige Versuche mit Argongas bei der NDP-Anlage, andererseits durch den geringen Gehalt an Edelgas der Umgebungsatmosphäre (0,93 % Ar, 0,0005 % He, 0,00011 % Kr, 0,000009 % Xe) [LFU16] bei ADP gegeben.

**Funktionalisierung:** In den letzten Jahrzehnten haben sich unterschiedliche Funktionalisierungsmethoden etabliert. Dazu gehören z.B. die Polymerisierung, Passivierung<sup>9</sup>, der Precursorauftrag zur Ausbildung von Beschichtungen und die Oberflächenaktivierung, um nur einige wichtige zu nennen [HIP07], [WOL12].

Auf Grund des Schwerpunkts der vorliegenden Arbeit wird hier ausschließlich die Funktionalisierung durch Oberflächenaktivierung behandelt. Das Ziel der Oberflächenaktivierung ist die Einbringung von funktionellen Gruppen in polymere Oberflächen, insbesondere die Substitution von Wasserstoff durch reaktive Gasbestandteile, wie Sauerstoff, Amino-, Schwefelgruppen oder Edelgaselemente. Dieser Prozess wird bei Verwendung eines definierten Arbeitsgases als „spezifische Plasma-Gas-Funktionalisierung“ bezeichnet [FRI12]. Redoxprozesse als auch Ionisierungs- und Radikalbildungsreaktionen liefern reaktive Bestandteile, die in die behandelte Oberfläche eingebunden werden [LAH11]. Die bei durchgeführten Untersuchungen erfolgte Funktionalisierung sollte ausschließlich der Einbringung von atomarem Sauerstoff (O; O<sub>2</sub>; O<sub>3</sub>) mit dem Zweck der Erhöhung der polaren Oberflächenbestandteile (O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, COOH und evtl. H<sub>2</sub>O) [LIS93] dienen. Durch eine 60 Sek. andauernde Plasmabehandlung lässt sich der Gehalt an funktionellen Gruppen an der Polymer-Oberfläche bereits deutlich erhöhen [GRI94]. Ein negativer Effekt der Sauerstoffbehandlung stellt die Reduktion der molaren Masse der Oberflächenregion durch Molekülsplaltung und Dehydrierung dar, wodurch veränderte Eigenschaften wie Löslichkeit und Permeabilität resultieren [HAE91]. Positiv dagegen wirkt sich die Erhöhung der Benetzbarkeit des Werkstoffs und die Verbesserung der Klebstoff-Adhäsion aus, die um das 2-5 fache [WOL12] im Vergleich zu nicht aktivierten Materialoberflächen ansteigen kann. Das konnten zudem die Zugscherfestigkeiten des unbehandelten und des aktivierten Materials beweisen (Anstieg um 76,60 %, entspricht den 2-fachen Haftfestigkeiten gegenüber dem unbehandelten Material) [MET16b]. Anzumerken ist, dass die Benetzbarkeit des Werkstoffs nicht allein durch seine spezifische freie Oberflächenenergie und die Adhäsionsqualität zwischen Klebstoff und Probekörper bestimmt wird, sondern auch die eigene Oberflächenspannung des Klebstoffs eine bedeutende Rolle spielt [WOL10], [WOL12]. Dieser Aspekt wird in Abschnitt III, Kap. 5.2.5 ausführlich erläutert.

---

<sup>9</sup> Passivierung: Durch die Aufbringung einer Schicht können Wechselwirkungen mit der Umgebung oder mit Fremdmolekülen verhindert werden. Dieses ist bei den meisten polymeren, keramischen und metallischen Werkstoffen möglich [GER13].

## 4.4.2 Oberflächen-Reaktionen und Wechselwirkungen

Zusätzlich zu den in 4.2.5 erläuterten homogenen Reaktionen in einem Plasma, treten bei der Funktionalisierung von Polymeroberflächen weitere heterogene, auch als nicht selektive Reaktionen bezeichnete Vorgänge auf. Nicht selektiv bezieht sich hierbei auf die Einbringung von unterschiedlichen funktionellen Gruppen und der Wahrscheinlichkeit von unerwünschten/unbekannten Rekombinationen dieser miteinander. Ziel der Plasmabehandlung ist die selektive Einbringung reaktiver Gruppen, welche als Verankerungspunkt für chemische oder physikalische Wechselwirkungen dienen [FRI12].

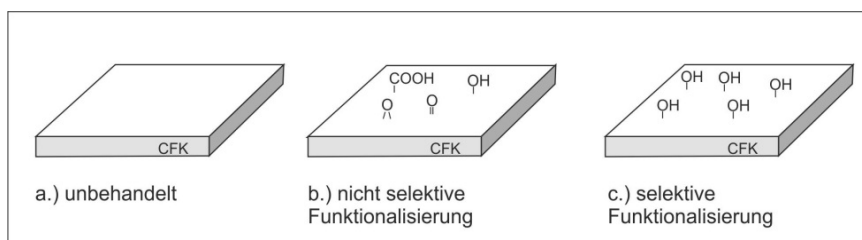


Abb. 23 Unterschiede in der nicht selektiven und der selektiven Funktionalisierung

Chemisch bezieht sich dabei auf die Bildung von freien Radikalen, physikalisch schließt die Übertragung von Energie und die Freisetzung von energetischen Teilchen mit ein [WOL12].

Einige wichtige nicht selektive Reaktionen, speziell in Verbindung mit Sauerstoffplasma, sind die Wasserstoff-Atom-Entnahme, der C-C-Atom-Kettenbruch, die Anlagerung funktioneller Gruppen, die Formierung von Doppelbindungen, die Peroxid-Entstehung, sowie mögliche Rekombinationen [LIS93], [FRI12]. Die Strukturformeln mit Radikalanteilen können Abb. 24 entnommen werden.

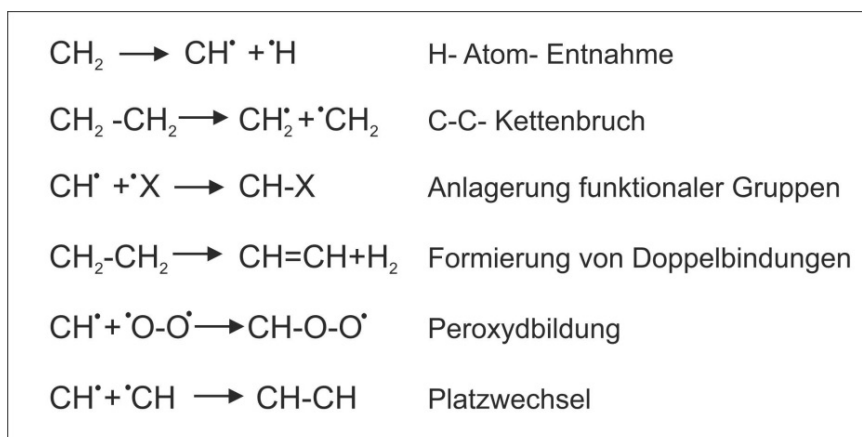


Abb. 24 Nicht selektive Reaktionen und ihre Strukturformeln, angelehnt an [FRI12]

Stattfindende Kettenbrüche sowie die Entnahme von Atomfragmenten der Polymermoleküle bewirken eine Reduzierung der mechanischen Eigenschaften und der Stabilität gegen Oxidations- oder Diffusionsprozesse. Die genannten Vorgänge führen zu der Bildung von C-Doppelbindungen, welche über einen unbestimmten Zeitraum mit funktionellen Gruppen wechselwirken können. Diese zeitverzögerte Reaktivität macht die Plasmaaktivierung zu einem nahezu vollständigen nicht selektiven Funktionalisierungsverfahren. Abb. 25 zeigt anhand eines Sauerstoffplasmas und eines Polyethylens einige Möglichkeiten der C=C-Entstehung und deren Auswirkungen [FRI12], wobei C=C beispielhaft für weitere C-Doppelbindungen steht. Wie auf der rechten

Seite der Abbildung zu erkennen, stellt die Bindung von Sauerstoff an C=C einen negativen Effekt für die Funktionalisierung dar, es kommt zu Oxidationsprozessen (Kap. 4.4.3), zur Hydroxyperoxid<sup>10</sup>-Bildung (Autooxidation, Kap. 4.4.5) als auch zur Degradierung<sup>11</sup> [HAE91].

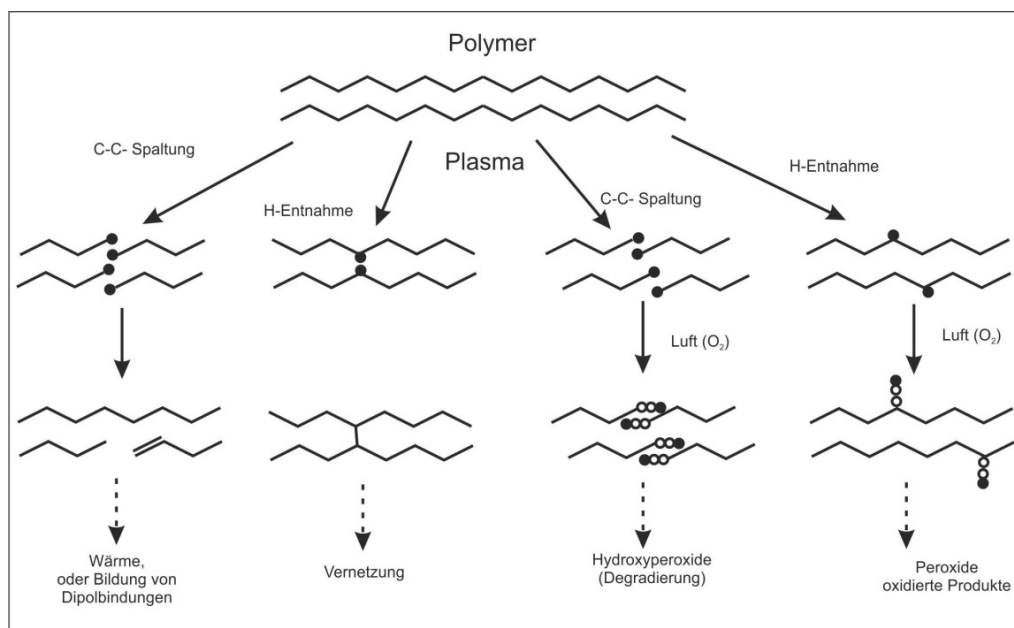


Abb. 25 Bildung von C=C-Bindungen durch Plasmabehandlung, in Anlehnung an [FRI12]

Im Rahmen der Anlagerung funktioneller Gruppen treten weitere Reaktionen und Wechselwirkungen in Erscheinung, die sowohl begrenzt auf die oberste Polymerlage sein können, als auch in tiefere Schichten des Materials diffundieren können [HIP07]. Die Grundlagen dazu wurden in Kap. 3.2 erläutert, im Folgenden werden die plasmaspezifischen Vorgänge kurz erwähnt:

**Adsorption:** beim Auftreffen aktivierter Spezies erfolgt eine Anlagerung dieser an die Polymeroberfläche. Chemische Reaktionen, wie die Ausbildung von Doppelbindungen und das Eindringen in das Material sind möglich [RAU10]. Die Energie der auftreffenden Spezies wird in Form von Wärme in die Oberfläche eingeleitet [GRI94]. Entstehende Doppelbindungen können entweder durch Valenzkräfte zwischen adsorbierten Partikeln und Polymer-Atomen existieren (chemisorptiven Bindung) oder als Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Dispersionskräften und/oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen vorkommen. Letztere entstehen durch schwache zwischenmolekulare Kräfte (Physisorption) [HIP07], [WIS16].

**Diffusion/Absorption:** Reaktive Spezies müssen nicht zwangsläufig an der Werkstoffoberfläche reagieren, sondern können je nach chemischer Struktur und Zusammensetzung, senkrecht oder parallel zur Oberfläche diffundieren und dort eingebaut werden [HIP07].

**Desorption:** Es handelt sich um die Freisetzung von Spezies aus der Oberfläche in die Gasphase, welche zuvor durch chemische Reaktion mit aktivierten Partikeln oder durch Rekombination entstanden sind [RAU10], [KAU13], [WIS16].

<sup>10</sup> Hydroxyperoxid: Sie reagieren mit Luftsauerstoff und binden diesen an sich, sind chemisch instabil, die funktionelle Gruppe lautet R-O-OH.

<sup>11</sup> Degradierung: die Zersetzung oder Zerlegung einer chemischen Verbindung.

Der Vollständigkeit halber muss als möglicher Wechselwirkungseffekt die Polymerisation angeführt werden. Reaktive Plasmabestandteile können mit adsorbierten Oberflächenpartikeln reagieren und somit eine neue chemische Verbindung erzeugen [GRI94].

Nicht zu vernachlässigen sind Wechselwirkungsvorgänge an der behandelten Oberfläche. Die Beurteilung ist für die beschriebenen Anwendungen kompliziert und kann nur während kontrollierter Prozesse mittels Spektrometereinsatz ermittelt werden. Weitere Wechselwirkungen sind unter anderem:

**UV-Strahlung:** wie in 4.4.1 erwähnt, kann UV-Strahlung für Kettenbrüche organischer Verbindungen, sowie für die Bildung freier Radikale verantwortlich sein. Der Anteil der dadurch hervorgerufenen Reaktionen an der Oberfläche kann bis zu 80 % betragen [LIS93]. Temperatureinbringung kann diesen Effekt zusätzlich verstärken [FRI12].

**(Re)depositionierung:** aus der Oberfläche herausgeschlagene Partikel, werden an einer anderen Stelle eingebaut. Eine Diffusion ins Materialinnere, als auch eine Implantation über chemische Bindung sind dabei möglich [WIS16].

**Erosion:** Moleküle können durch chemische Reaktionen mit Atomen zur Erosion der Oberfläche beitragen. Unterschieden werden kann zwischen der chemischen und der physikalischen Erosion, wobei die erste im Inneren des Materials erfolgt, die andere dagegen an der Oberfläche wirksam wird. Dieses kann bis zu einer Wölbung der Oberfläche „Blistering“ führen. Materialeigenschaften wie thermische Leitfähigkeit und chemische Beständigkeit werden dadurch verändert [WIS16].

**Kontamination:** Diverse Verunreinigungen können die Qualität der Aktivierung behindern. Neben bereits erwähnten Trennmittelrückständen, Katalysatoren, UV-Stabilisatoren, usw., ist auch ein nicht zu unterschätzender Einfluss von flüchtigen organischen Verbindungen, „volatile organic compounds“ (VOC) gegeben. Diese VOCs können durch Fremdgase oder durch Oxidationsprozesse von Kohlenstoff- oder Wasserstoff entstehen [FRA04]. Ihr Gehalt ist in Atmosphärendruckplasmen durch Wechselwirkungen mit der umgebenden Luft stark erhöht. Beispiele für VOC-Radikale sind unter anderem  $N_2^+$ ,  $N^+$ ,  $NO^+$ ,  $O^+$ ,  $O^-$ ,  $O_3^-$  [KAW10]. Sie bewirken wiederum Reaktionen die zur Bildung dünner Schichten an den Oberflächen beitragen, welche sich in Form von Bläschen- oder Schlieren abbilden können [FRI12]. Die Gaszusammensetzung des ADP-Plasmajets ist den Ergänzungen zum Paper zu entnehmen.

Abb. 26 zeigt einige Reaktionen und Wechselwirkungen, welche in diesem und in Kap. 4.2.5 erläutert wurden. Schematisch dargestellt ist ein Parallelplattenreaktor, wie er bei den NDP-Versuchen zum Einsatz kam. Für ADP-Anwendungen ist der größere Einfluss an UV-Strahlung und Rekombinationen durch Fremdbestandteile zu berücksichtigen. Die Wechselwirkungen des Plasmas mit der Reaktorwand werden nicht betrachtet. Trotzdem sollte bedacht werden, dass der Abbau von Wandmaterial, die Zerstäubung, zu hohen Verunreinigungskonzentrationen im Plasma und auf der Probenoberfläche führen kann [KAU13].

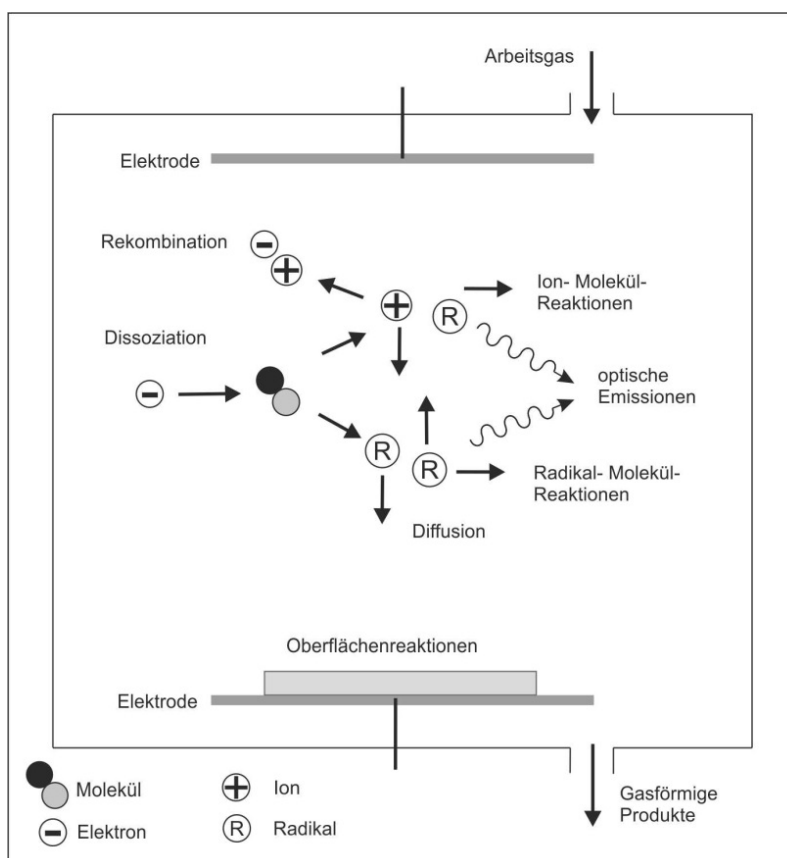


Abb. 26 Reaktionen und Wechselwirkungen in einem Parallelplattenreaktor, in Anlehnung an [GRI94]

### 4.4.3 Einfluss von Sauerstoff-Plasmen auf Oberflächen

Das folgende Kapitel beinhaltet ausschließlich Reaktionen und Wechselwirkungen, die durch Sauerstoff-Plasmen erzeugt werden, dabei wird im speziellen die Übertragbarkeit auf eigens durchgeführte Versuche hervorgehoben.

Behandlungen mit Sauerstoffplasmen bewirken einen Sauerstoffanstieg an der Polymeroberfläche um bis zu 30 %. Von Nachteil dagegen ist die einhergehende Umorientierung von Makromolekülen, welche von den obersten Polymerlagen bis in tiefere Schichten erfolgen kann. Dadurch wird die Kristallinität des Werkstücks verändert, in Folge dessen verändern sich auch die mechanischen Eigenschaften [FRI12].

Durch Sauerstoffplasmen induzierte Prozesse sind neben dem Einbau funktioneller Gruppen auch die *Oxidation* und die *Photooxidation*. Beide stellen eine Qualitätsminderung der Polymeroberfläche durch Alterungs- und UV-bedingte Radikalbildungen dar [WOL10], [LAH11]. Die Anlagerung von sauerstoffhaltigen Gruppen erfordert starke Oxidantien und ausreichend hohe Dissoziationsenergien [FRI12] um C-H und C-C-Kettenbrüche zu bewirken. Eine Selektivität der Oxidation ist dabei nicht gegeben. Das bedeutet, eine Überbehandlung der Oberfläche kann neben dem Abbau der molaren Masse auch zur Bildung von „LMWOM“ (low-molecular-weight-oxidized-molecules) beitragen [LIS93], [WOL10]. Diese Verbindungen können schwach gebundene Grenzschichten ausbilden, Adsorptionsvorgänge unmöglich machen [ZIS64] und somit die Adhäsionseigenschaften massiv verschlechtern [LAH11]. Alterungsprozesse durch Oxidation und Photooxidation werden in 4.4.5 betrachtet.

## Abschnitt I

Insgesamt findet bei allen Oxidationsvorgängen auch eine *Degradierung*, also ein Massenabbau der beteiligten Atome statt. Sauerstoffbedingte Hydroxyperoxidbildung, auch Nachoxidation<sup>12</sup> genannt, führt zu einer Reihe von Zersetzungsprodukten, die über die Anzahl der Carbonylgruppen als chemischer Index für die Degradierung gewertet werden kann [ROB12]. Friedrich bezeichnet den Massenabbau als einen am häufigsten auftretenden Nebeneffekt der Sauerstoffplasmaexposition.

Die Sauerstoffplasmabehandlung führt zu einer großen Bandbreite an funktionellen, unspezifischen Gruppen an Polymeroberflächen [WOL10]. Beispielsweise können hier neben den bereits erwähnten, die Hydroxy-, Carboxy-, Carbonsäureester und die Hydroxyperoxycarbonyl-Gruppen (CO-O-OH) angeführt werden [FRI12], [LIC14].

Nach einer bestimmten Behandlungsdauer kommt es zu Umorientierungen der Kristallstruktur, zur Bildung neuartiger Verbindungen und weiterer Interaktionen, zu erkennen in Abb. 27. Es kommt zu einem Dichteanstieg des Gesamtmaterials, welches als „Chemi-Kristallisation“ bezeichnet wird. Die Behandlungszeiten für das untersuchte Material werden zusätzlich zu den in [MET16b] angeführten Informationen, in Kap. 5.2.2 diskutiert.

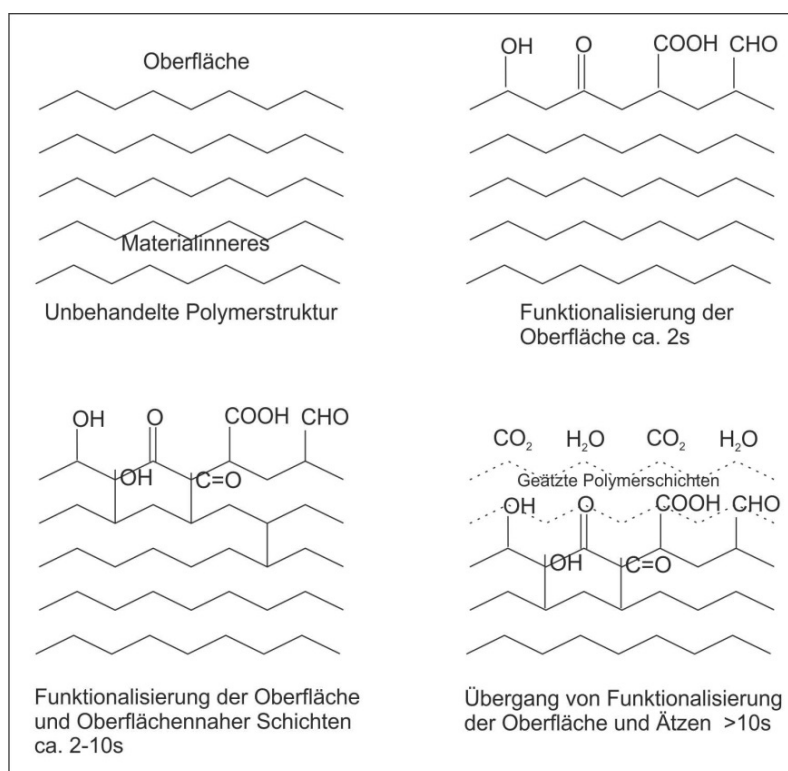


Abb. 27 Funktionelle Gruppen durch Sauerstoffplasma, angelehnt an [FRI12]

Ob die Sauerstoffexposition einen *Ätzprozess* verursacht, wird weitestgehend von der Art des Polymers und seiner Sensibilität beeinflusst. Die Sensibilität beschreibt wiederum die Wahrscheinlichkeit der Degradation und dessen Intensität. Der Ätzprozess startet mit Kettenbrüchen der oberen Polymerlagen. Nach erfolgter Oxidation und Degradation zu „LMWOM“, erfolgt anschließend der Abbau zu  $\text{CO}_2$ , CO und  $\text{H}_2\text{O}$  [FRI12]. Die

<sup>12</sup> Nachoxidation: Ether, Ketone, Aldehyde, Phenole, Peroxide und Benzoesäuren werden als Nebenprodukte bei der Neuordnung der Polymerstruktur gebildet [FRI12].

Vorgänge bringen nicht nur eine Neuorientierung der Polymerketten, sondern auch eine Streckung dieser hervor, woraus eine grundlegende Veränderung der Polymereigenschaften resultiert [LAH11].

*J. Friedrich* konnte mit seinen Untersuchungen folgende Vor- und Nachteile von Oxidationsvorgängen durch NDP- und ADP-Behandlungen belegen, welche hier zusammenfassend dargestellt werden:

**Vorteile:**

- kontrollierbare Oxidationsvorgänge
- keine thermische Schädigung des Materials

**Nachteile:**

- Nicht-selektive Oxidation
- große Bandbreite an funktionellen, sauerstoffhaltigen Gruppen
- Schädigung der obersten Polymerlagen durch UV-Strahlung möglich
- Nachoxidation und Alterung

Der Anteil an funktionellen Gruppen ist nach einer ADP-Behandlung höher als bei NDP behandelten Proben. Nur die polaren Bestandteile reagieren mit den eingebrachten funktionellen Gruppen [FRI12], welches auch während der Versuchsdurchführungen über die Oberflächenenergie ersichtlich wurde. Des Weiteren soll hier nochmals auf die in 3.2 beschriebenen Gesetzmäßigkeiten der Adsorption hingewiesen werden, welche besagen, dass die Menge der Adsorbate an Materialoberflächen von der Temperatureinwirkung bestimmt werden [FAU13]. Für den beschriebenen Fall bedeutet dieses, dass die ADP-Aktivierung, die eine durchschnittliche Temperatur von 100°C mit sich bringt, einer größeren Menge an adsorbierbaren Partikeln die Anlagerung an der Oberfläche ermöglicht, als dieses bei Raumtemperatur in der NDP-Anlage der Fall ist.

#### 4.4.4 Einfluss auf die Oberflächenenergie

Plasmabehandlungen mit Sauerstoff- oder Atmosphärgas führen zu temporalen Anstiegen der Oberflächenenergien, insbesondere der polaren Anteile. Dieses gilt für unbehandelte polymere Werkstoffe als auch für einige Silikone und Fluorkarbonate [LIS93] und wird bereits nach einer Zeitdauer von wenigen Sekunden erreicht [FRI12]. Dadurch werden neben der Tendenz zur Verbindungsbildung mit anderen Materialien [RAU10] auch die Benetzbarkeit, Haftung und sowohl die adhäsiven Eigenschaften und Qualitäten gesteigert [LIS93]. Ausgelöst wird diese Eigenschaft durch die Adsorption und den Einbau sauerstoffhaltiger Gruppen [GRI94], welche sich mit der Zeit umorientieren können und somit zu einer einsetzenden Abnahme der OFE beitragen [RAU10], [WOL12]. Dabei ist anzumerken, dass Umorientierungen häufig durch thermische Eigenenergien der funktionellen Gruppen verursacht werden [RAU10]. Das bedeutet, die über Plasma eingebrachten chemischen Bindungen müssen vor verschiedensten Reaktionen (Oxidation, Hydrolyse, thermischen Einflüssen,...) geschützt werden, da die Polaritäten der Bindungen ansonsten abgebaut werden [FRI12].



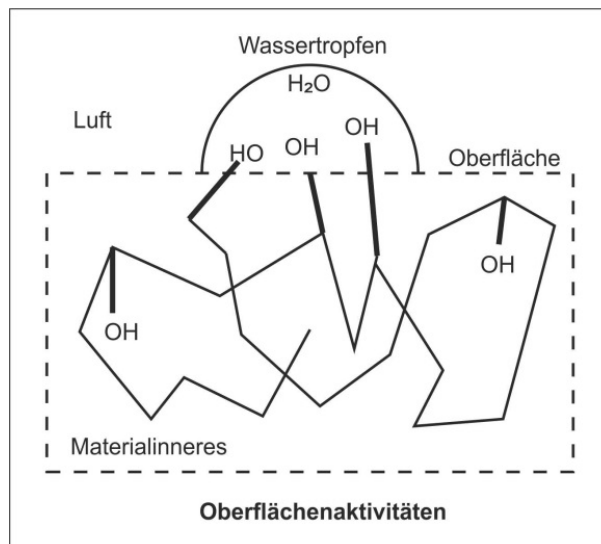


Abb. 28 Funktionelle Gruppen an der Oberfläche und im Materialinneren, angelehnt an [FRI12]

Da polymere Materialien hydrophobe, unpolare Oberflächen aufweisen, liegen deren charakteristische Kontaktwinkel zwischen 60-90°, was OFE-Werte von 20-30 mN/m bedeutet [GRI94]. Durch Plasmaaktivierung erzielbare Werte von 50-80 mN/m können demgemäß als hohe OFE-Werte bezeichnet werden [WOL10]. Jedoch verändern sich die erreichten erhöhten Oberflächenenergien und geringen Kontaktwinkel durch Lagerung und Gaszusammensetzung der Lageratmosphäre, ausgelöst durch Desorptions- und Diffusionsprozesse [ZIS64] (Kap. 4.4.5).

Die Aufnahme von polaren, funktionellen Gruppen an Oberflächen ist begrenzt. Nach einer für das jeweilige Material spezifischen „Aktivierungszeit“ stellt sich ein Plateau an erzielbaren OFE-Werten ein, welches nicht weiter überschritten werden kann [LAH11], [FRI12]. Auch Mehrfachbehandlungen der Oberflächen führen zu keinen weiteren Erhöhungen [LAH11], [MET16b]. Überbehandlungen können sich sogar nachteilig auswirken, indem es zu Degradierungen der Polymerstruktur und zur Bildung der bereits erwähnten „LMWOM“ kommt. Angelehnt an J. Friedrich zeigt Abb. 29 anhand eines NDP-behandelten Polymers, nach welchem Zeitraum ein Sauerstoff-Plateau erreicht ist und eine Sauerstoffexposition nachfolgend zu Materialschädigungen führen kann.

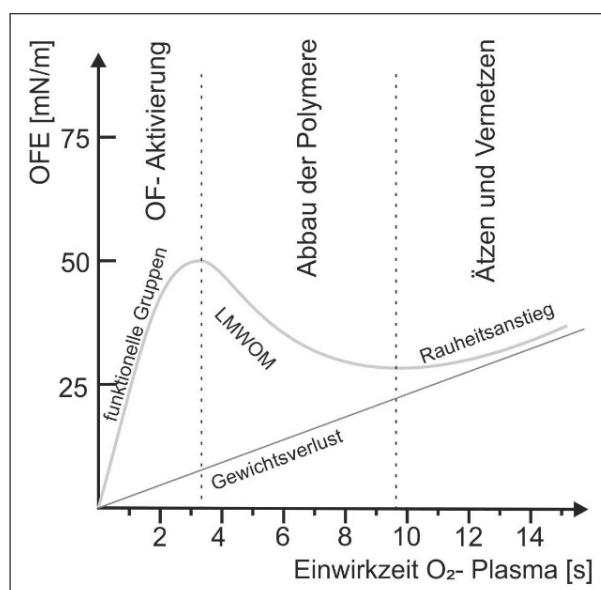


Abb. 29 Einstellung eines Sauerstoff-Plateaus an der Oberfläche und mögliche Ursachen der Überbehandlung



Eine NDP-Behandlung bewirkt im Vergleich zu ADP den größten Anstieg der Oberflächenenergie. Der Anteil polarer, funktioneller Gruppen ist durch die ADP-Behandlung jedoch höher [FRI12]. Die dispersen Anteile werden dagegen mittels Plasma nur geringfügig erhöht [LAH11]. Diese Erkenntnisse decken sich mit denen der durchgeführten Untersuchungen [MET16a, b].

#### 4.4.5 Alterungseffekte

Grundsätzlich kann der Alterungsvorgang der Plasmaaktivierung in vier Schritte unterteilt werden. Zunächst erfolgt die Umorientierung der polaren Gruppen in tieferliegende Materialschichten. Gleichzeitig können im Material enthaltene Additive an die Oberfläche diffundieren. Des Weiteren können durch Degradierung entstandene leicht bewegliche Moleküle die Werkstoffqualität mindern und Reaktionen freier Radikale die chemischen Eigenschaften des Polymers verändern [LIS93], [LAH11]. Die einzelnen Effekte können sich gegenseitig überlagern und werden durch die Beweglichkeit der polaren Gruppen vorgegeben. [LIS93].

Ursachen der Alterung liegen unter anderem in den Prozessen der Autooxidation, der Post-Plasma-Oxidation (Nachoxidation), sowie der Photooxidation.

Eine **Autooxidation** bezeichnet einen selbstständig ablaufenden Oxidationsprozess ausgelöst auf Grund zu langer Seitenketten der Polymermoleküle oder durch Reaktionen mit den aus dem Materialinneren an die Oberfläche diffundierenden Zuschlagstoffen [LIS93], [RAU10], [FRI12].

Als **Post-Plasma-Oxidation** lässt sich die nachträgliche Reaktion langlebiger Radikale mit der Umgebungsluft bezeichnen, welche die Bildung eines breiten Spektrums funktioneller Gruppen an der Oberfläche hervorruft [LAH11], [FRI12]. Die Post-Plasma-Oxidation bildet das Gegenstück zur herkömmlichen Oxidation, bei der es durch den Abbau polarer Gruppen zu einer Reduzierung der Oberflächenenergie kommt [LIS93], [FRI12].

Die **Photooxidation** wird durch die Absorption von UV-Strahlung (Wellenlängen ~ 290-400 nm) [ROB12] ausgelöst. Daraus folgen chemische und physikalische Veränderungen für das betroffene Material, die in Richtung des Materialinneren nachlassen [ROB12] aber insgesamt einen Massenverlust mit sich bringen [FRI12]. Verstärkt wird der Effekt der Photooxidation unter Anwesenheit von Wasser durch die in Wasser gelösten Sauerstoffmoleküle [ROB12].

Die Haltbarkeit der Aktivierung ist Werkstoff- und Expositionsabhängig, d.h., bereits nach einigen Stunden kann eine Reduzierung polarer Bestandteile wahrgenommen werden [RAU10]. Ab einer Lagerzeit von 1000 h in Laboratmosphäre tritt eine deutliche Reduktion der Oberflächenenergie (OFE) ein [MET16b], welche bei weiterer Lagerzeit fortschreitet. Hingegen ist anzumerken, dass der Gehalt der Gesamt-OFE als auch der der polaren Gruppen, nicht mehr bis auf das anfängliche Niveau vor dem Aktivierungsprozess zurückgeht [LAH11].

## 5 Versuchsdurchführung und Ergebnisse Abschnitt I

Den Mittelpunkt der Untersuchungen bildet die Aktivierung von Probekörpern aus RTM6-CFK mittels Niederdruck- und Atmosphärendruckplasma, sowie dem daraus resultierende Einfluss auf die Oberflächenenergie. Da die OFE als Maß für die Benetzungsqualität (Kap. 3.3) auch nachfolgende Haftfestigkeiten bei der Verklebung von Fügebauteilen beeinflusst, liegt das Hauptaugenmerk bei den gesamten Untersuchungen auf diesem Materialparameter. Im Hinblick darauf wurden die beiden Verfahren NDP und ADP hinsichtlich der Effektivität der Behandlung und der Effizienz des Prozessablaufs miteinander verglichen (Kap. 5.4.1). Für jedes Verfahren wurden die für das oben genannte Material optimalen Parameter durch die folgende Parameterstudie (Kap. 5.2 und 5.3) mit jeweils sechs Prüfkörpern ermittelt. Die Resultate der OFE konnten im Rahmen von XPS-Messungen überprüft werden (Kap. 5.4.2). Ferner wurde die Oberflächenstruktur des CFK nach der Behandlung mit NDP/ADP mit einem Keyence Mikroskop und einem Dektak Profilometer beurteilt, um eventuelle Schädigungen durch den Plasmaaktivierungsvorgang aufzuzeigen (Kap. 5.4.3).

Einen weiteren wichtigen Aspekt stellt die Vorbehandlung der Fügepartner vor der eigentlichen Plasmaaktivierung dar. In der Luftfahrtindustrie werden die späteren Grenzflächen häufig mittels Abreißgewebe erzeugt, die neben Rückständen aus Materialanhaftungen auch chemische Rückstände, z.B. aus fluoridhaltigen Verbindungen enthalten. Zudem werden viele Oberflächen vor der Aktivierung mit Lösungsmitteln behandelt, welches eine Zerstörung der oberflächennahen funktionellen Gruppen hervorrufen kann. Da der Vorbehandlungs- oder Reinigungsprozess die Basis für eine erfolgreiche Adhäsion und Haftung von Fügepartnern symbolisiert, beginnen die Untersuchungen mit der Beurteilung der Notwendigkeit dieses Prozessschrittes.

Des Weiteren sind alle Ergebnisse in zusammengefasster Form in der Veröffentlichung „Influence of plasma activation on surface energy and adhesion properties of RTM6-CFRP“ von Dezember 2016 enthalten [MET16b].

### 5.1 CFK-Reinigung (Vorbehandlung)

CFK-Werkstoffe müssen nach der Fertigung von verschiedensten Verunreinigungen befreit werden. Dazu gehören unter anderem Rückstände von Trennmitteln, Trennfolien, Abreißgewebe, Geweberesten, sowie Stäube aus Formgebungsprozessen [MEE14], [BJE15]. Für spätere Anwendungen ist besonders die Reinigung über Lösungsmittel von großem Interesse, da diese oftmals verwendet werden, ohne dass deren Auswirkungen auf die chemische-physikalische Oberflächenstruktur bedacht werden. Ein ungeeignetes Lösungsmittel kann nicht nur die Oberflächenpolarität über den Abbau von funktionellen Gruppen herabsetzen, sondern auch das makromolekulare Netzwerk des Werkstoffes schädigen. In diesem Zusammenhang wurde Isopropanol als Lösungsmittel untersucht, um den Einfluss auf die OFE und ihre polaren/unpolaren Anteile herauszuarbeiten.

Der Einsatz von Schleifpapier für die Entfernung von Verunreinigungen ist ebenfalls weit verbreitet. Auch hier kann eine falsche Körnung zu einer reduzierten Haftfestigkeit beitragen. Für die anschließenden Versuche wurden die Prüfkörper zunächst mit einem 250er Schleifpapier behandelt. Die starke Staubbildung des kurzen Anschleifens deutete auf eine Schädigung der CFK-Fasern hin, so dass für weitere Versuche auf ein feineres Schleifmedium mit 1000er Körnung zurückgegriffen wurde. Als letztes Reinigungsverfahren kommt die Behandlung mit ölfreier Druckluft zum Einsatz. Auch die Kombinationen der einzelnen Methoden wurde untersucht, ließen jedoch keine positive Effekte für die Oberflächenenergie des CFK erkennen. Prüfkörper, welche mit Anschleifen/Isopropanol und ergänzend mit Druckluft gereinigt wurden, wiesen alle eine geringere OFE und auch geringere polare Anteile auf.

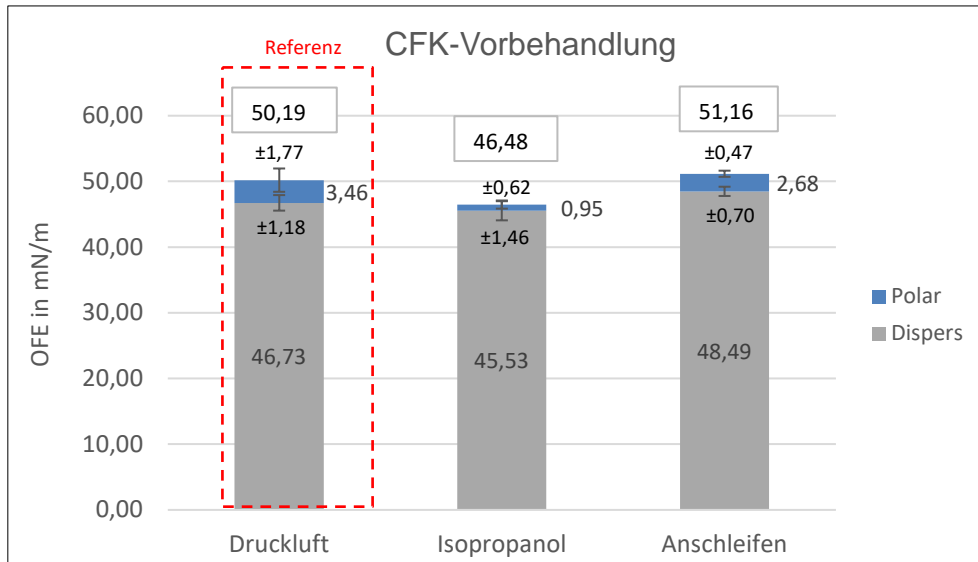


Abb. 30 Einfluss der CFK-Reinigung auf die Oberflächenenergie

Die Abb. 30 zeigt, dass die Reinigung mit ölfreier Druckluft den höchsten polaren Anteil von 3,46 mN/m hervorbringt. Der Einsatz des Lösungsmittels Isopropanol bewirkt sowohl eine deutliche Reduzierung der Oberflächenenergie um 7,4 % als auch des polaren Anteils um 72,5 %. Die Ursache liegt hier in der Molekülstruktur des Isopropanols. Dieses gehört auf Grund seiner hohen Dielektrizitätszahl<sup>13</sup> zu der Gruppe der polaren Lösemittel. Somit ist das Isopropanol in der Lage über seine Hydroxylgruppe, Wasserstoffbrückenbindungen mit den polaren Gruppen [KIC08] der CFK-Oberfläche einzugehen und diese an sich zu binden. Es liegen danach weniger frei verfügbare polare Gruppen vor, die Polarität nimmt folglich ab. Der Prozess des Anschleifens führt zu einem Anstieg der OFE um 1,9 %, aber zu einer Abnahme an polaren Bestandteilen um 22,5 %. Verschiedene Veröffentlichungen zu der Thematik der Vorbehandlung kamen zu ähnlichen Ergebnissen. *J. Holtmannspötter* [HOL12] stellte eine Reduzierung des polaren Anteils unter Verwendung von Schleifpapier fest. Untersuchungen von *R.J. Zaldivar* [ZAL11] belegen ebenfalls eine Verringerung der Zugscherfestigkeit von Isopropanol behandelten Prüfkörpern.

Die ermittelten Werte sprechen für die Druckluftbehandlung als ausreichendes Reinigungsverfahren vor einer Plasmaaktivierung. Anschleifen oder der Einsatz von Isopropanol sind nicht erforderlich und können die Polarität des Materials negativ beeinträchtigen. In den folgenden Untersuchungen wird die mit Druckluft gereinigte Probe als Referenz herangezogen.

<sup>13</sup> Dielektrizitätszahl: Sie hängt von der Ausrichtung der molekularen elektrischen Dipole ab und von der Wärmebewegung der Moleküle. Bei zunehmender Temperatur verlangsamt sich die Orientierung der Dipolmoleküle. Die Dielektrizitätszahl ist dimensionslos und kann als Maß für die Polarisierbarkeit eines Stoffes betrachtet werden [DOB03].

## 5.2 Niederdruckplasma-Behandlung

Die Wirksamkeit von Niederdruckplasma-Behandlungen kann über Parameter wie Generatorleistung, Behandlungsdruck- und Zeit, sowie über das eingesetzte Arbeitsgas bestimmt werden. Informationen zu der Anlage als auch dem Arbeitsprinzip können Kap. 7.3 entnommen werden. Da der Temperaturbereich in der Vakuumkammer der Anlage zwischen 20-40 °C liegt, wird von keiner Erwärmung der CFK-Oberflächen ausgegangen. Auch die Leistung des verwendeten Low Frequency (LF)-Generators hat keinen Einfluss auf die Temperaturen in der Vakuumkammer. Dieses wurde anhand eines 20 Minütigen Prozessdurchlaufs überprüft. Die Versuche wurden unter Einsatz von Sauerstoffgas durchgeführt. Die einzige Ausnahme bildet eine Versuchsreihe mit Umgebungsatmosphäre als Arbeitsgas, beschrieben in Kap. 5.2.3.

### 5.2.1 Generatorleistung

Um die Parameterstudie einzuschränken, wurde zunächst die Leistung des Generators variiert. Diese Untersuchung sollte dazu beitragen, den Einfluss der Leistung auf die Höhe und die Zusammensetzung der Oberflächenenergie bewerten zu können. Der Generator der Anlage Tetra Duo Femto 30 verfügt über einen Regelbereich von 0-100 %, wobei die maximale Leistung 300 Watt (40 kHz) beträgt. Für die Versuche wurde eine 50 % Leistung mit 150 Watt, sowie die 100 % Leistung mit 300 Watt gewählt. Das Vakuum der Anlage wird konstant auf 0,4 mbar eingestellt. Als Behandlungsdauer werden 60 Sekunden (Sek.) und 300 Sekunden definiert.

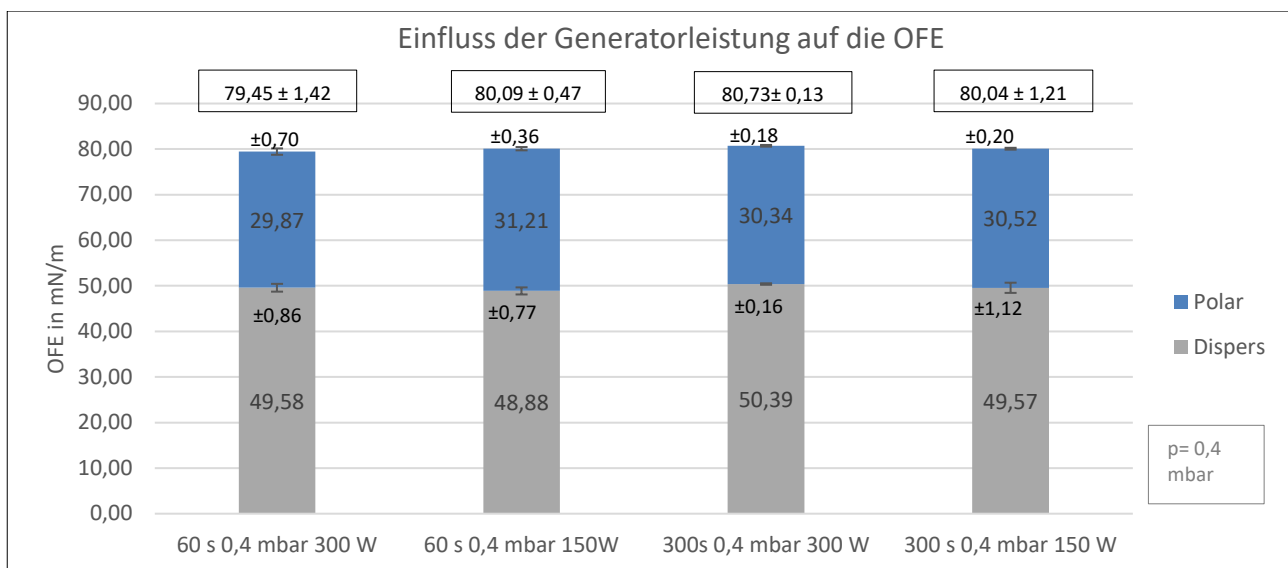


Abb. 31 NDP-Behandlung: Einfluss der Generatorleistung auf die Oberflächenenergie

Wie Abb. 31 zu entnehmen, kommt es durch die Variation der Generatorleistung nur zu geringfügigen Abweichen der Oberflächenenergien. Die polaren und dispersen Anteile sind ähnlich, worauf auch die kleinen Standardabweichungen hinweisen. Der Unterschied der OFE von etwa 0,8 % für beide Generatoreinstellungen (150 Watt zu 300 Watt), kann auch auf die Position der Probekörper in der Vakuumkammer oder Ungleichmäßigkeiten bei der Plasmaerzeugung zurückzuführen sein.

Insgesamt ist an den Messwerten zu erkennen, dass die Leistung des Generators einen vernachlässigbaren Parameter darstellt. Für nachfolgende Untersuchungen wird eine Leistung von 100 % (300 Watt) gewählt.

## 5.2.2 Einfluss von Behandlungsdauer und Druck

Die Zeitdauer von Plasmabehandlungen stellt den in Veröffentlichungen am häufigsten untersuchten Prozessparameter dar. Daher wurden nach einer ausgiebigen Recherche zu dieser Thematik die unten angeführten Zeiten (10 – 30 – 60 – 300 Sekunden und 20 Minuten) gewählt. 10 Sek. sollen nach *H. Gleich* [GLE93] nicht ausreichend sein, um durch eine Plasmaaktivierung Veränderungen an der Oberfläche eines polymeren Werkstoffs einzustellen. Als Begründung nennt er den nach diesem Zeitraum nicht vorhandenen Gleichgewichtszustand der Plasmabestandteile. Aus diesem Grund wurden hierfür die 10 Sek. als Prozesszeit zum Vergleich herangezogen. Nach 30 Sek. konnte *R. Paynter* [PAY99] in seinen Untersuchungen mit Sauerstoffplasma-behandeltem Polystyrol bereits einen Anstieg der Sauerstoffkonzentration der Oberfläche um 12-14 % feststellen. *M.H. Kim et al.* [KIM09] schlagen eine Behandlungsdauer von 60 Sek. für CFK-Werkstoffe vor. Zusammengefasst empfiehlt die Literatur [GLE93], [LIS93], [LIC14] Zeiten von 60-300 Sekunden für eine erfolgreiche Plasmabehandlung verschiedenster Werkstoffe. Um den Einfluss von Langzeitbehandlungen sichtbar zu machen, wurde eine Dauer von 20 Minuten ausgewählt, nach [DIE11], [FRI12], [WOL12] repräsentiert diese Zeitdauer bereits den Bereich des Plasmaätzens.

Die Arbeitsdrücke der Plasmaanlage wurde im Bereich niedriger Druck (hohes Vakuum = 0,1 mbar), mittlerer Druck (0,4 mbar) und hoher Druck (geringes Vakuum = 0,8 mbar) variiert. In der Literatur sind Druckbereiche von 0,1-5 mbar angeführt [LIS93], [GRI94], [FRA04].

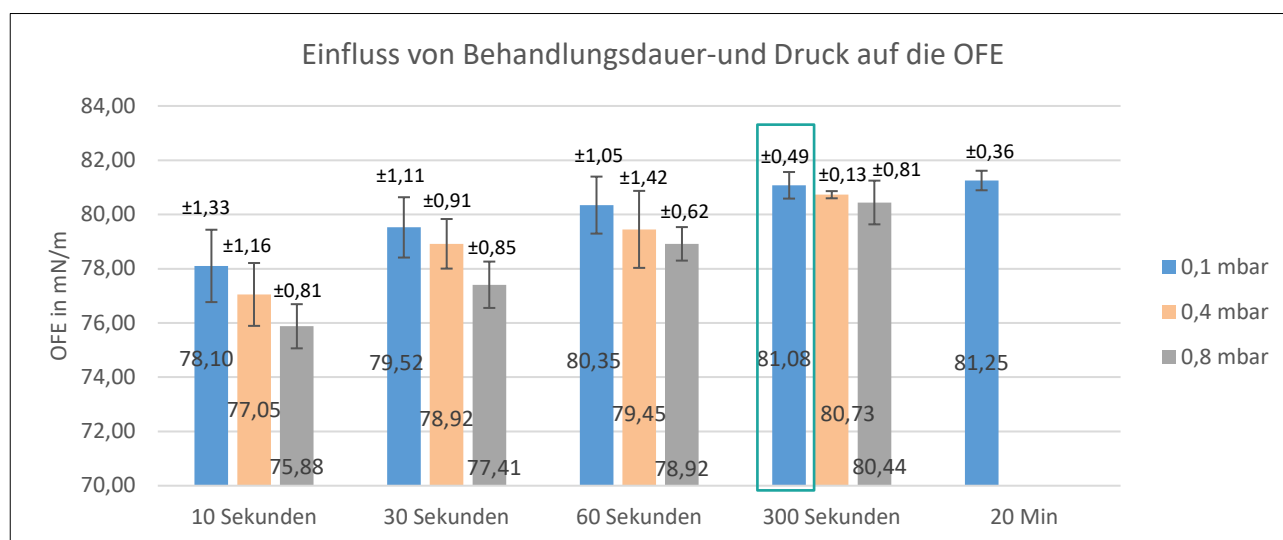


Abb. 32 NDP-Behandlung: Variation von Dauer und Druck

Abb. 32 stellt einen Überblick über die Variation der Parameter Dauer und Druck dar. Die Unterteilung in polare und disperse Anteile erfolgt in Abb. 33. Wie anhand des Balkendiagramms zu erkennen, ist der Anstieg der Gesamt-Oberflächenenergie abhängig von dem Arbeitsdruck der NDP-Anlage. Ein niedriger Druck führt im Vergleich zu dem mittleren und dem hohen Druck zu einem ausgeprägten Anstieg der OFE. Es lässt sich zunächst ein linearer Zusammenhang zwischen Arbeitsdruck und Höhe der OFE erkennen. Zusätzlich ist ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Behandlungsdauer der Prüfkörper und dem Anstieg der OFE sichtbar. Eine 300 Sek. andauernde Plasmaaktivierung führt zu dem maximal erreichbaren Wert der OFE von 81,08 mN/m. Außerdem wird ersichtlich, dass die OFE mit zunehmender Behandlungsdauer für alle untersuchten Druckbereiche zunimmt. Je länger die Plasmaaktivierung andauert, desto geringer wird die Differenz der OFE zwischen den unterschiedlichen Drücken. Als Ursache kann hier ein Sättigungseffekt der CFK-Oberfläche genannt werden. Durch einen Überschuss an funktionellen Gruppen aus dem Plasma, sind alle frei verfügbaren Plätze an der Oberfläche besetzt, so dass die Adsorption weiterer Moleküle unmöglich ist. Diese

## Abschnitt I

Beschränkung der Aufnahmekapazität an Adsorpten ist deutlich an dem rechten Balken bei der Behandlungsdauer von 20 Min. erkennbar. Die OFE steigt innerhalb von 15 Minuten um lediglich 0,2 % an. Beschrieben wurde dieser Effekt bereits von *I. Langmuir* (1933) und *Brunauer/Emmett/Teller* (BET) in ihren aufgestellten Adsorptionsisothermen (Kap. 3.2.2). Des Weiteren wird der Sättigungseffekt in Kap. 5.4.4 durch weitere Literaturstellen belegt.

Aus den polaren und dispersen Anteilen in Abb. 33 wird ersichtlich, dass sich auch diese durch geringe Differenzen zwischen den einzelnen Druckbereichen auszeichnen. Insgesamt hat sich im Vergleich zum Referenzwert (oben links) von 50,19 mN/m die OFE um 61,5 % auf 81,08 mN/m (unten rechts) erhöht. Für den polaren Anteil bedeutet das einen Anstieg um 782 % von 3,46 mN/m auf 30,52 mN/m. Bei allen Aktivierungsprozessen ist auch der disperse Anteil in geringem Maße gestiegen, um 8,1 % von 46,73 mN/m auf 50,56 mN/m. Bei der untersuchten Parametervariation hat sich die Behandlungsdauer von 300 Sek. bei einem Arbeitsdruck von 0,1 mbar als vorteilhaft herausgestellt.

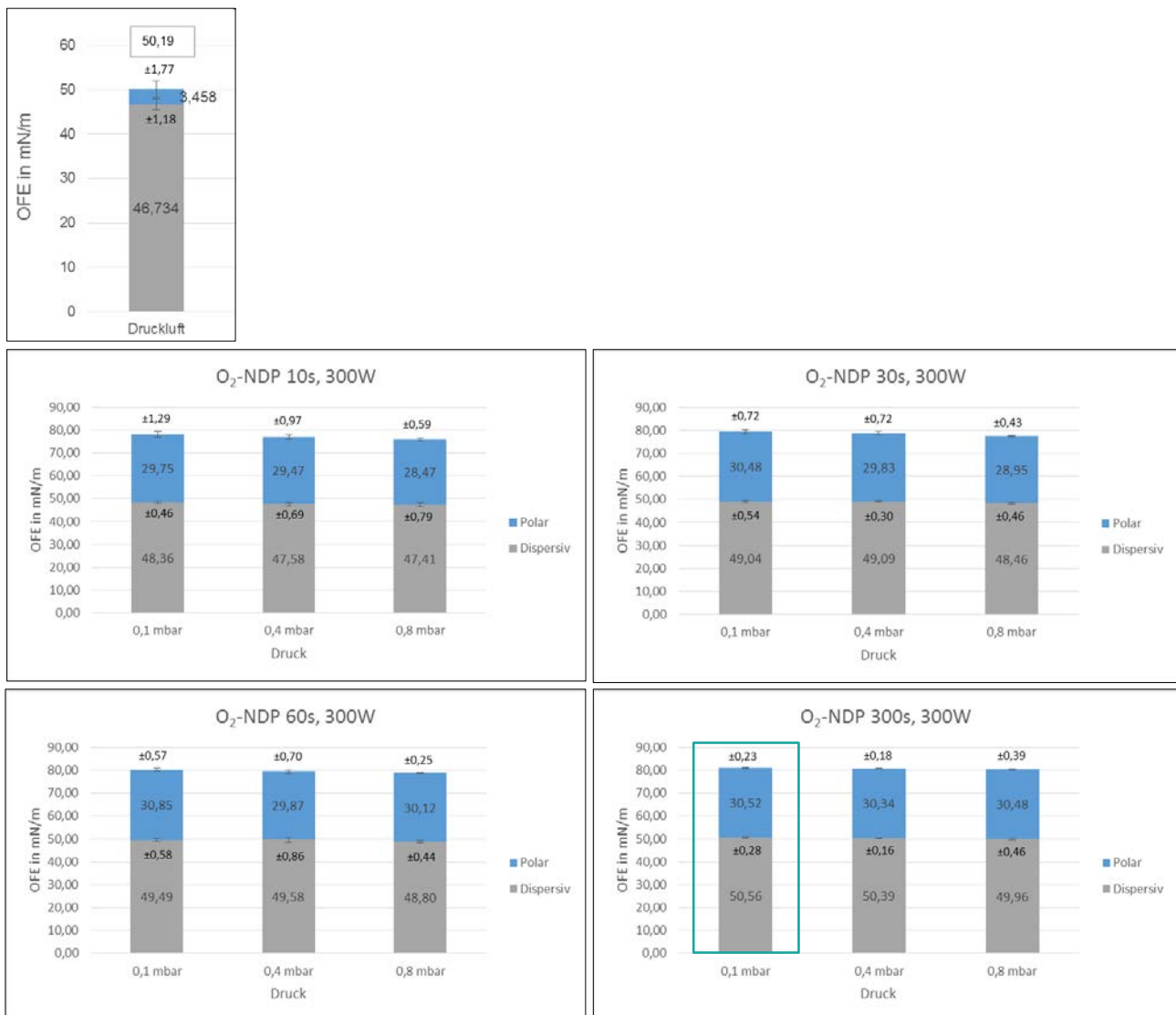


Abb. 33 NDP-Behandlung: Polare und disperse Anteile bei der Variation von Dauer und Druck

Als Ergänzung zu den gängigen Aktivierungszeiten wurde die Langzeitbehandlung für 20 Minuten bei 100 % Generatorleistung und 0,1 mbar durchgeführt. Ziel dieses Versuches waren die Darstellung eines Ätzprozesses und mögliche Veränderungen an der CFK-Oberfläche. Leider blieb der Versuch erfolglos, an der Oberfläche konnten weder optische Unterschiede (Keyence Mikroskop), noch gravierende Unterschiede bezüglich der Oberflächenenergie beobachtet werden. Die Werte der OFE betrugen im Durchschnitt 80,5 mN/m. Der

Elektronenbeschuss durch den LF-Generator scheint für Abtragungsprozesse nicht ausreichend zu sein. Wie in Abb. 34 dargestellt, gehen die plasmainduzierten Prozesse ineinander über und sind stark Material- und Parameterabhängig. Während bei einigen Materialien noch eine Funktionalisierung im oberflächennahen Bereich erfolgt, kann bei anderen Werkstoffen unter denselben Parametern zeitgleich ein Ätzvorgang stattfinden bzw. die Initiierung von Doppelbindungen und Radikalen eintreten [FRI12].

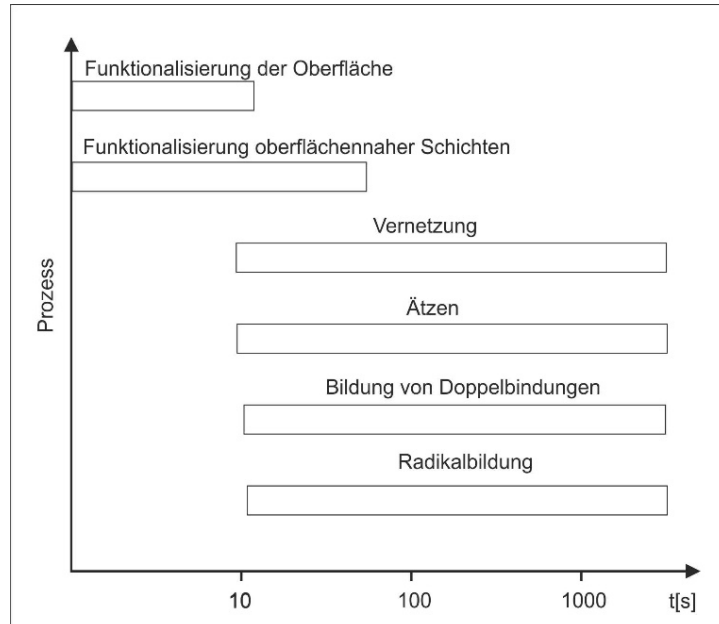


Abb. 34 Zeitskala von plasmainduzierten Oberflächen-Prozessen, angelehnt an [FRI12]

### 5.2.3 Einsatz von Umgebungsluft als Arbeitsgas

Um die Vergleichbarkeit von Sauerstoffgas des Niederdruckplasmas mit der Umgebungsluft des Atmosphärendruckplasmas zu gewährleisten, wird eine Versuchsreihe des NDP unter dem Einsatz von Umgebungsluft durchgeführt. Die Parameter werden aus den vorherigen Untersuchungen übernommen (Generatorleistung 100 %, Druck 0,1 mbar, 300 Sek. Behandlungsdauer).

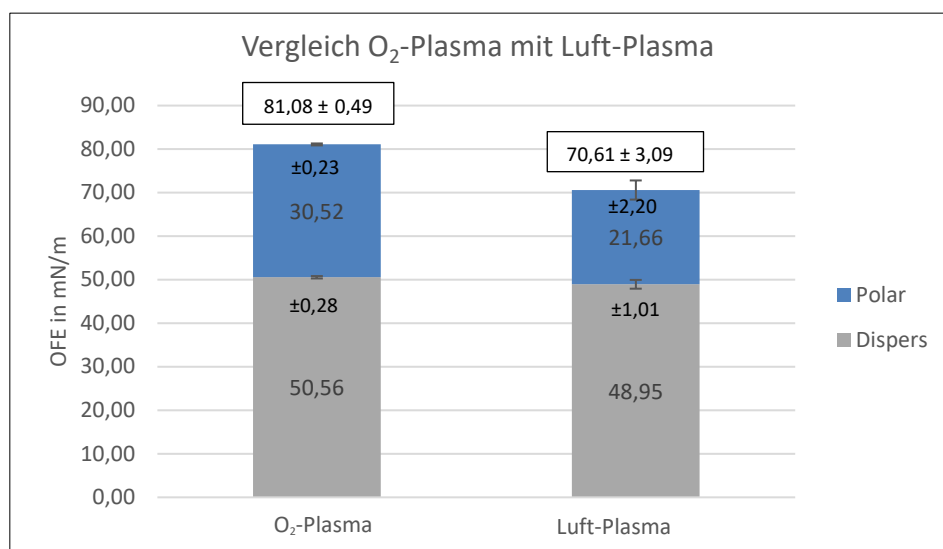


Abb. 35 NDP-Behandlung: Vergleich der polaren/dispersen Anteile von O<sub>2</sub>-Plasma mit Luft-Plasma



Das Ergebnis der Versuche zeigt einen Unterschied der Oberflächenenergie von Sauerstoffplasma zu Luftplasma von 13 % (Abb. 35). Der über die Behandlung mit Umgebungsluft erzeugte polare Anteil beträgt mit 21,66 mN/m, 29 % weniger als der mit Sauerstoff erreichte Anteil von 30,52 mN/m. Jede Art von Arbeitsgas scheint seinen charakteristischen Einfluss auf die Gesamt-Oberflächenenergie und deren einzelne Bestandteile auszuüben. Diese Erkenntnis kann eingesetzt werden, um jede Oberfläche gemäß der erforderlichen polaren Eigenschaften zu modifizieren.

## 5.3 Atmosphärendruckplasma-Behandlung

In diesem Kapitel werden unterschiedliche Parameter der Atmosphärendruckplasma-Behandlung diskutiert. Neben den beiden Generator-Parametern, Frequenz und Plasma Cycle Time, werden die beiden Parameter Düsenabstand und Aktivierungsgeschwindigkeit untersucht, welche das Hauptaugenmerk vieler, bereits erwähnter Literaturquellen darstellen [LOM05], [LAH11], [LIC14]. Da ADP-Behandlungen im Vergleich zu Niederdruckplasmen häufig zu einem hohen Temperatureintrag in die Werkstoff-Oberflächen führen und somit eine Materialschädigung hervorrufen können, widmet sich Kap. 5.3.5 dieser Thematik. Zusätzlich wird in diesem Kapitel die Erforderlichkeit von Mehrfachaktivierungen betrachtet. Kap. 5.3.6 untersucht die Bedeutung von Alterungsvorgängen aktivierter Polymer-Oberflächen und deren Auswirkung auf die Höhe der Oberflächenenergie. Der Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Höhe der mechanischen Eigenschaften ADP-aktivierter, geklebter CFK-Proben wird im Rahmen von Zugscherfestigkeits-Prüfungen getestet. Die Ergebnisse sind in Abschnitt II, Kap. 5.2 zu finden. Technische Informationen, sowie das Funktionsprinzip des Plasmajet und die Beschreibung der Plasmagenerierung sind in Kap. 7.2 angeführt.

### 5.3.1 Einfluss der Frequenz

Der Generator der Atmosphärendruckplasma-Anlage arbeitet in einem Frequenzbereich von 19-23 kHz. Um den Einfluss dieser Frequenzbereiche sichtbar zu machen, wurden jeweils sechs Prüfkörper mit 19 und 23 kHz aktiviert. Die weiteren Parameter, wie Geschwindigkeit, Abstand und Plasma Cycle Time (Kap. 5.3.2) wurden als konstant angesehen und sind in Abb. 36 angeführt.

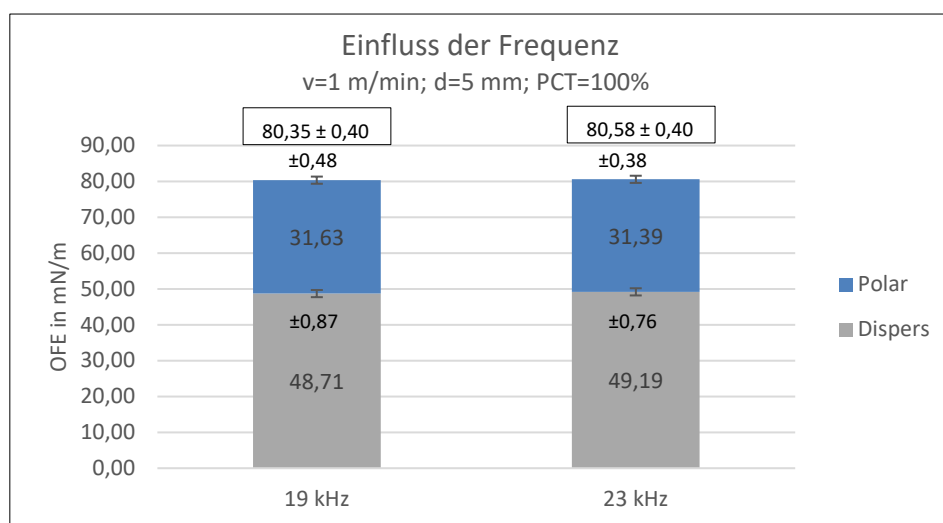


Abb. 36 ADP-Behandlung: Einfluss der Frequenz auf die Höhe der Oberflächenenergie

Die Oberflächenenergien für beide Frequenzen zeigen ähnliche Werte. Die Differenz der erreichten Werte liegt mit 80,35 mN/m bei 19 kHz und 80,58 mN/m bei 23 kHz unter 1 mN/m.



Auch die Aufspaltung in polare und disperse Anteile zeigt annähernd gleiche Ergebnisse. Der polare Anteil der beiden Frequenzen unterscheidet sich um 0,76 %. Die gewählte Frequenz drückt die Häufigkeit der gepulsten Plasmaerzeugung aus [PLA11]. Eine geringere Frequenz bringt einen längeren Zeitraum zwischen zwei Plasmazündungen hervor, als dieses bei einer höheren Frequenz (23 kHz) der Fall ist. Die Plasmabestandteile wie Elektronen, Ionen und Neutralteilchen legen bei der geringeren Anregungsfrequenz einen längeren Weg zwischen Anode und Kathode zurück, bis sie durch einen erneuten Plasmapulss wieder in entgegengesetzte Richtung gebracht werden [PAJ09]. Der Bereich der LF-Anregung deckt einen Frequenzbereich von 1kHz bis 1 MHz ab. Höhere Frequenzen, wie z.B. im RF-Bereich (bis 1 GHz) bedeuten wesentlich häufigere Umordnungs- und Stoßprozesse als dieses bei den untersuchten Frequenzen der Fall ist (Kap. 4.3). Der Unterschied zwischen 19 und 23 kHz und den daraus resultierenden Vorgängen im Plasma ist hier vernachlässigbar klein. Nachfolgende Versuche werden mit einer konstanten Frequenz von 19 kHz durchgeführt.

### 5.3.2 Einfluss der Plasma Cycle Time

Die Plasma Cycle Time (PCT) bezeichnet die Dauer und die Intensität eines Plasmapulses. Eine Plasma Cycle Time von 100 % bedeutet eine längere Aufrechterhaltung des Plasmapulses und einen dadurch bedingten höheren Energieeintrag als dieses bei einer geringeren PCT gegeben ist [PLA11]. Die Anlagenkonfiguration ermöglicht die Einstellung der PCT zwischen 0-100 %. Um den Einfluss dieses Parameters sichtbar zu machen, wurde neben der Ausgangsleistung von 100 % eine auf 50 % reduzierte PCT gewählt. Frequenz und Düsenabstand (Abstand Düse – Probenoberfläche) wurden konstant bei 19 kHz, bzw. 5 mm eingestellt. Untersucht wurden die beiden Konfigurationen der PCT mittels der vier Aktivierungsgeschwindigkeiten (1 – 5 – 27 – 60 m/min).

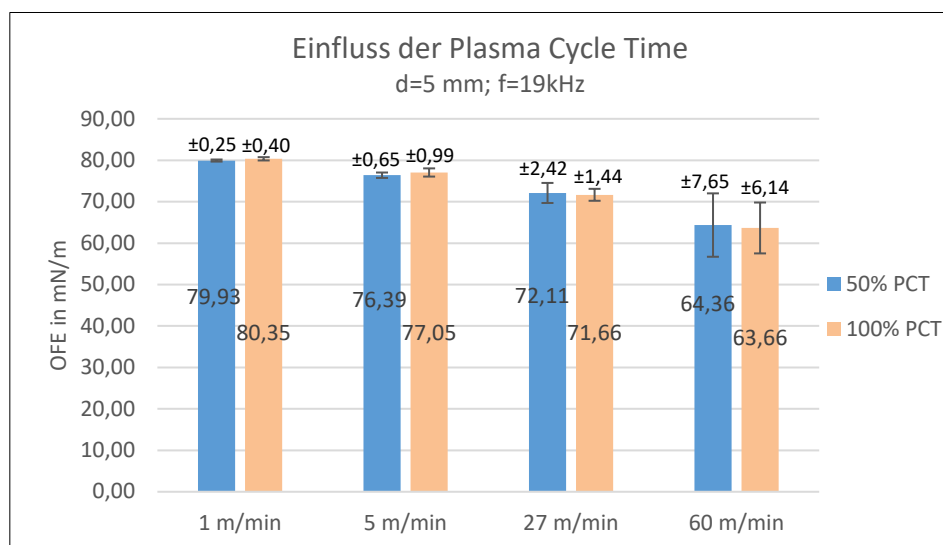


Abb. 37 ADP-Behandlung: Einfluss der Plasma Cycle Time auf die Höhe der Oberflächenenergie

Abb. 37 zeigt den geringen Einfluss der PCT auf die Höhe der erreichbaren Oberflächenenergie auf. Bei 1m/min beträgt die Differenz zwischen den beiden Konfigurationen 0,53 %. Die weiteren Verfahrensgeschwindigkeiten führen zu einem Unterschied von 0,62 % (bei 27 m/min) und 1,09 % (bei 60 m/min). Es lässt sich zwar eine Zunahme der Differenz mit steigender Aktivierungsgeschwindigkeit erkennen, aber auch diese ist marginal. Da die Verfahrensgeschwindigkeit von 1 m/min die höchsten Werte der Oberflächenenergie hervorbringt, wurde diese Konfiguration bei einem Düsenanstand von 5 mm näher betrachtet. Eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der PCT auf die polaren und dispersen Bestandteile der OFE, verdeutlicht Abb. 38.

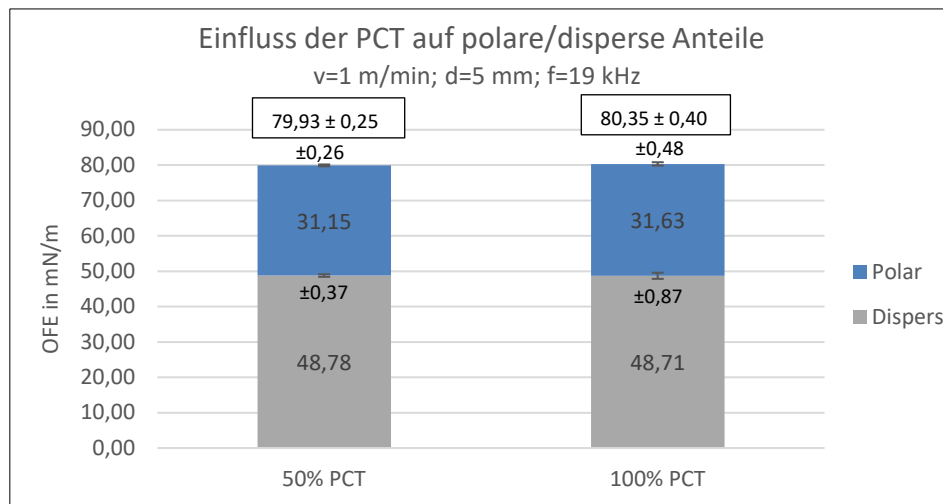


Abb. 38 ADP-Behandlung: Einfluss der PCT auf die polaren/dispersen Anteile der Oberflächenenergie

Die Werte der polaren und dispersen Anteile unterscheiden sich bezüglich der PCT nur geringfügig. Für den polaren Anteil bedeutet dieses eine Differenz von 0,48 mN/m, die dispersen Anteile unterscheiden sich um nur 0,07 mN/m. Die Plasma Cycle Time stellt also einen zu vernachlässigenden Parameter der Plasmaaktivierung dar und wird für zukünftige Versuche mit der Anlagenkonfiguration von 100 % beibehalten. Eine Reduzierung der PCT auf 50 % ist vorteilhaft bei der Behandlung temperaturempfindlicher Werkstoffe und kann dort eine Materialschädigung vorbeugen.

### 5.3.3 Einfluss des Düsenabstands

Für die Untersuchung des Parameters Düsenabstand wurden drei Abstände (5 – 10,2 – 18 mm) ausgewählt. Die Auswahl der Abstände richtet sich nach den Herstellerangaben des Bedienerhandbuchs [PLA13], [PLA14] und nach der Versuchsmatrix der statistischen Versuchsplanung (DOE). Der Einfluss des Düsenabstands auf die OFE wurde für die vier Geschwindigkeiten (1 – 5 – 27 – 60 m/min) betrachtet.

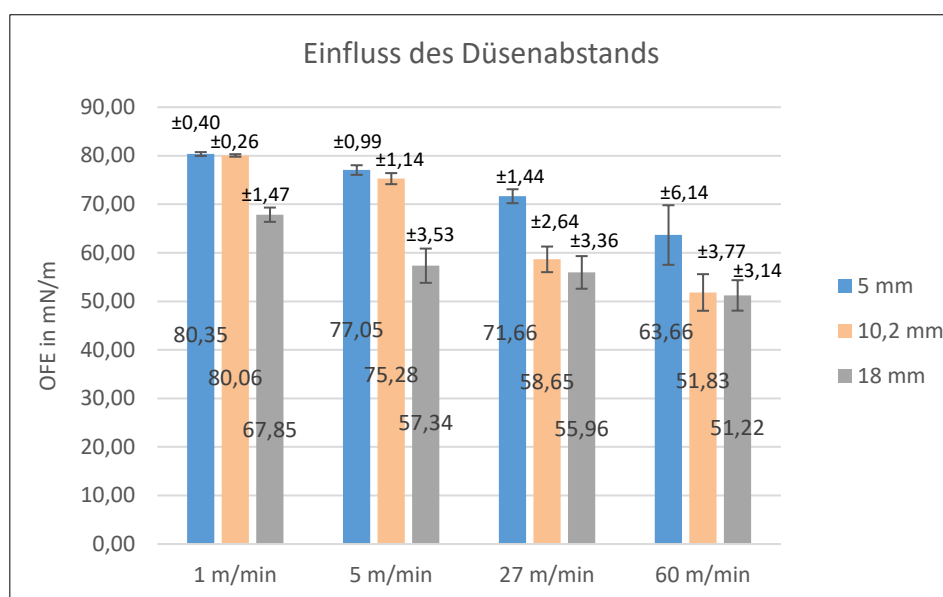


Abb. 39 ADP-Behandlung: Einfluss des Düsenabstands auf die Oberflächenenergie

Aus Abb. 39 wird deutlich, dass der Abstand zwischen Plasmadüse und Probenoberfläche einen entscheidenden Einfluss auf die Oberflächenenergie ausübt.

Je geringer dieser ist, desto höher ist die erreichte Oberflächenenergie. Besonders bei mittleren bis hohen Geschwindigkeiten (27 und 60 m/min) spielt der Düsenabstand eine wesentliche Rolle. Bei diesen Aktivierungsgeschwindigkeiten ist für die Gewährleistung einer hohen und reproduzierbaren OFE ein möglichst geringer Düsenabstand erforderlich. Die Ergebnisse zeigen auch, dass der Abstand zur Probenoberfläche an Wichtigkeit verliert, je langsamer die Aktivierung durchgeführt wurde. Die Werte der OFE sind bei den Geschwindigkeiten von 1 und 5 m/min und den Düsenabständen von 5 und 10,2 mm vergleichbar. Bei der Geschwindigkeit von 1 m/min bringt der Abstand von 5 bis 10,2 mm eine Differenz von 0,29 mN/m hervor. Für die Geschwindigkeit 5 m/min resultiert zwischen 5 und 10,2 mm ein Unterschied von 1,77 mN/m. Diese minimalen Schwankungen können auch auf die Prozessschwankungen während des Aktivierungsvorgangs zurückzuführen sein.

Anhand Abb. 40 ist der Einfluss des Düsenabstands auf den polaren Anteil der OFE deutlich sichtbar. Der Abstand von 18 mm bringt einen um 32,02 % geringen polaren Anteil hervor als der Abstand 5 mm. Der disperse Anteil dagegen steigt unwesentlich um 4,84 %.

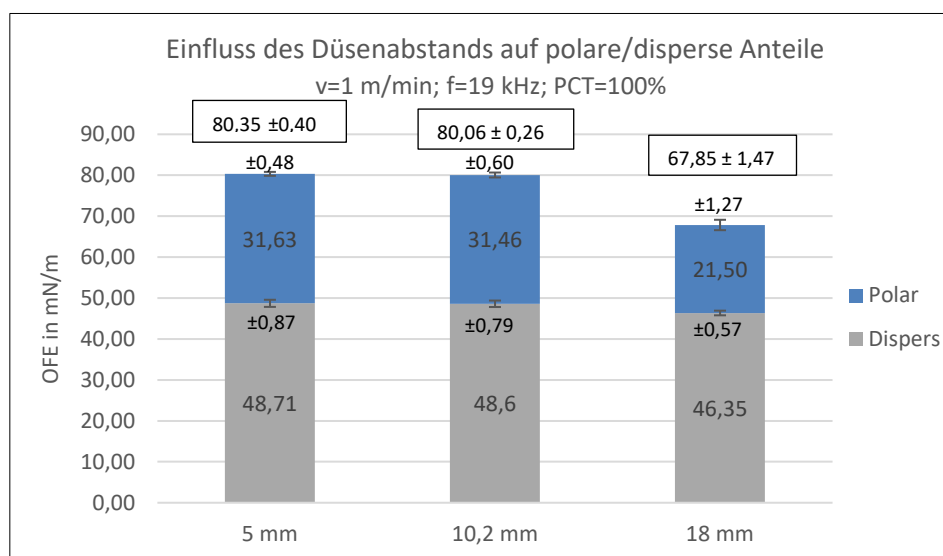


Abb. 40 ADP-Behandlung: Einfluss des Düsenabstands auf polare/disperse Anteile der Oberflächenenergie

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Oberflächenenergie mit ihren einzelnen Bestandteilen größer wird, je geringer der Abstand der Plasmadüse zur Probenoberfläche. Ähnliche Ergebnisse erzielte auch *D. Lahidjanian* [LAH11] in seinen Untersuchungen. Auch mit dem Abstand von 10,2 mm konnten vergleichbare polare/disperse Anteile erreicht werden. Lässt z.B. die Bauteilgeometrie keinen näheren Abstand zu, ermöglicht dieser Abstand ebenfalls einen qualitativ hochwertigen Oberflächenaktivierungsprozess. Bei höheren Aktivierungsgeschwindigkeiten stellt der Abstand zur Oberfläche einen immer wichtiger werdenden Parameter dar. So wird mittels eines 18 mm Abstands und einer Verfahrensgeschwindigkeit von 60 m/min. lediglich ein polarer Anteil von 4 mN/m erzeugt. Um den Effekt der Aktivierung bei dieser Geschwindigkeit aufrechtzuerhalten, sollte die Entfernung Düse zu Probenoberfläche so klein wie möglich eingestellt werden (~ 5 mm).

### 5.3.4 Einfluss der Aktivierungsgeschwindigkeit

Die folgenden Versuche wurden unter Variation vier verschiedener Geschwindigkeiten (1 – 5 – 27 – 60 m/min) und den in Kap. 5.3.3 untersuchten Düsenabständen durchgeführt.

Abb. 41 veranschaulicht den Anstieg der OFE mit abnehmender Geschwindigkeit für die drei betrachteten Abstände (5 – 10,2 – 18 mm). Bei dem Düsenabstand von 5 mm konnte die OFE von 63,66 mN/m auf 80,35 mN/m gesteigert werden, indem die Aktivierungsgeschwindigkeit von 60 m/min auf 1 m/min reduziert wurde. Auffällig war in diesen Versuchen auch die Abhängigkeit der Standardabweichung der OFE von der Aktivierungsgeschwindigkeit. Je geringer diese ist, desto kleiner sind die die Schwankungen der OFE auf den Prüfkörperoberflächen. Dieser Effekt lässt sich mittels der Rotationsbewegung der Plasmadüse erklären und wird in Abb. 43 erläutert.

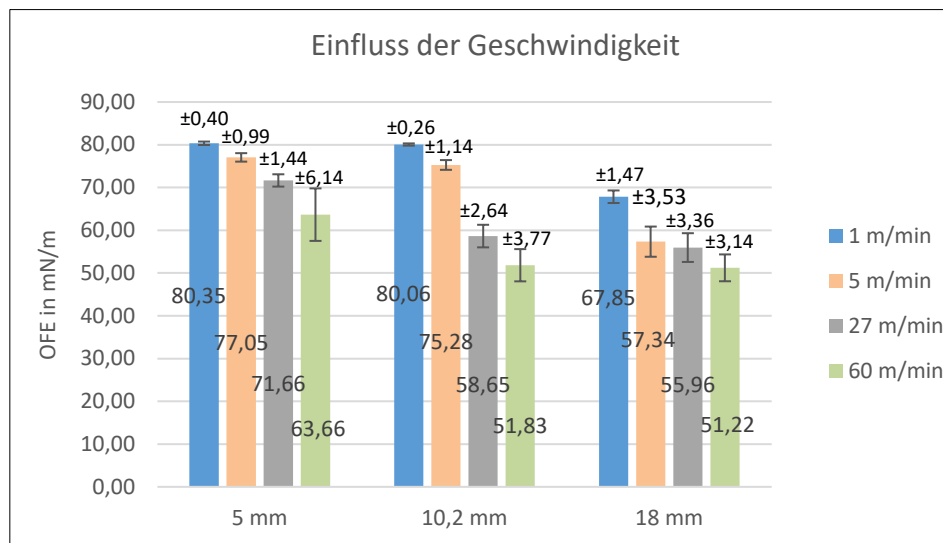


Abb. 41 ADP-Behandlung: Einfluss der Aktivierungsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Düsenabständen

In Abb. 42 sind die polaren und dispersen Anteile der OFE in Abhängigkeit von der Aktivierungsgeschwindigkeit und dem Düsenabstand von 5 mm exemplarisch dargestellt.

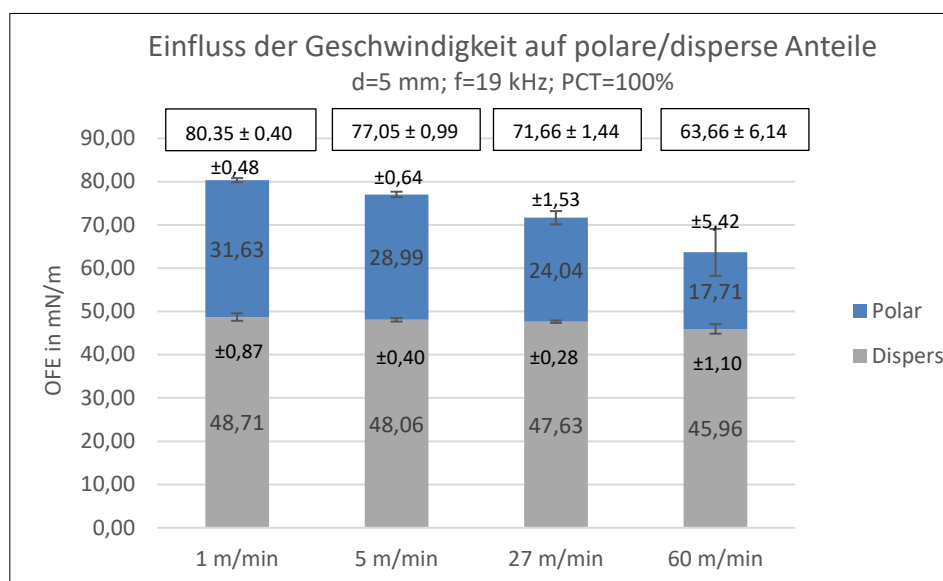


Abb. 42 ADP-Behandlung: Einfluss der Aktivierungsgeschwindigkeit auf polare/disperse Anteile der Oberflächenenergie

Wie bereits aus vorherigen Messungen ersichtlich, steigt der disperse Anteil marginal, je langsamer die Plasmaaktivierung erfolgt. Dieses ist z.B. im Vergleich von 1 m/min und 60 m/min zu erkennen, woraus ein Anstieg um 5,64 % resultiert. Zwischen dem polaren Anteil bei einer Aktivierungsgeschwindigkeit von 1 m/min zu 60 m/min liegt eine Differenz von 13,92 mN/m, welches einen Anstieg um 44 % bedeutet. Diese Ergebnisse erlauben die Schlussfolgerung, dass eine langsame Plasmaaktivierung zu einer hohen Oberflächenenergie mit maximal erreichbaren polaren Anteilen führt. Das bedeutet, Geschwindigkeiten von 1 bis 5 m/min sollten für das Erreichen einer effektiven Plasmabehandlung nicht überschritten werden.

Zudem stellt die Rotationsbewegung der Plasmadüse einen nicht zu vernachlässigbaren Faktor für die Gleichmäßigkeit der Aktivierung über die gesamte Probengeometrie dar. Die Bewegung der Plasmadüse wird durch die eingestellte Geschwindigkeit beeinflusst. Bei den untersuchten Prüfkörpern mit einer Länge von 75 mm bewegt sich die Plasmadüse bei der Geschwindigkeit von 60 m/min mit 3,125 Umdrehungen (U) auf der Probenoberfläche. Dagegen werden bei der Verfahrensgeschwindigkeit von 1 m/min 187,5 Umdrehungen erreicht. Als Konsequenz daraus ergibt sich bei 60 m/min eine inhomogene Plasmapverteilung auf der behandelten Oberfläche, wie in Abb. 43 bildlich dargestellt. Je nach Geschwindigkeit des Plasmastrahls auf seiner Bewegungsbahn, existieren Bereiche, die mit unterschiedlicher Häufigkeit vom Plasmastrahl erfasst oder ausgelassen werden [LAH11]. Daraus lassen sich auch die hohen Standardabweichungen der OFE bei hohen Aktivierungsgeschwindigkeiten erklären.

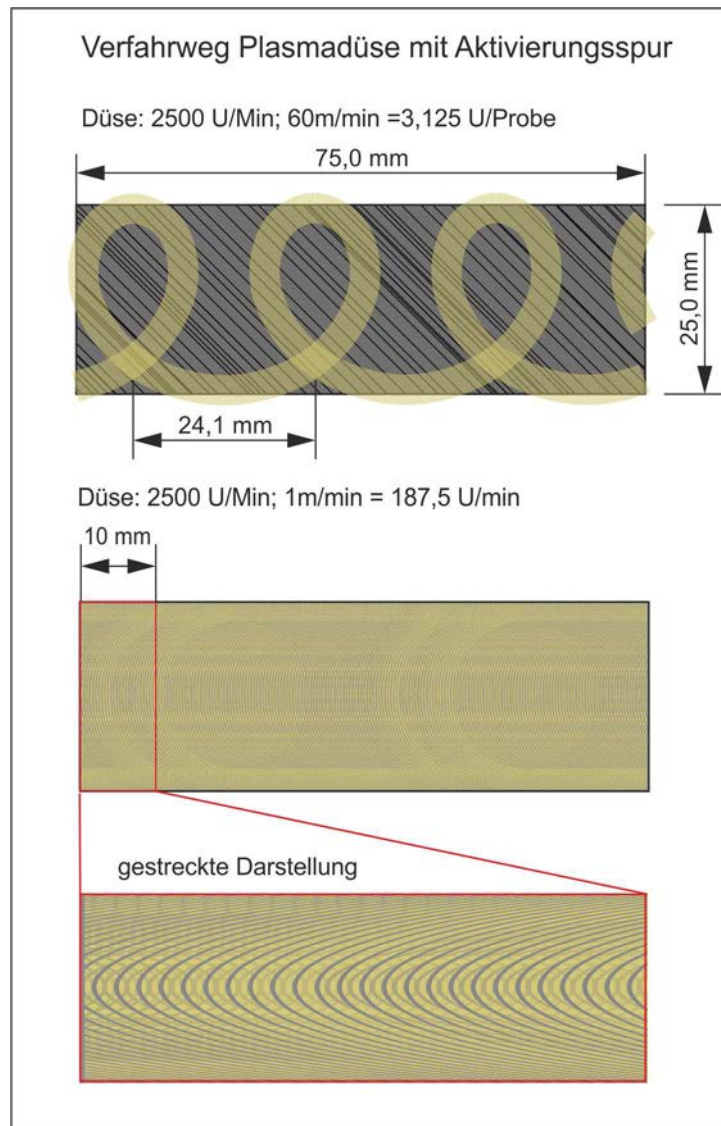


Abb. 43 Einfluss der Verfahrensgeschwindigkeiten auf die Behandlungshomogenität der Verfahrenspur, eigene Darstellung

Diese Erkenntnis machte auch *D. Lahidjanian* [LAH11], indem er die Rotationsbewegung der Plasmadüse für Verfahrensgeschwindigkeiten von 20 bis 80 m/min untersuchte. Er ermittelte für die Aktivierung eine Höchstgeschwindigkeit von 40 m/min, um die Reduzierung der Haftfestigkeit durch Bereiche unzureichender Aktivierung ausschließen zu können. Jedoch ist bei einer langsamen Aktivierung auch von einer lokalen Überaktivierung und einem sich daraus ergebenden Überschuss an funktionellen Plasmabestandteilen auf der Probenoberfläche auszugehen. Die lokale Überaktivierung kann ebenso wie die Mehrfachaktivierung eines Prüfkörpers zu Materialschädigung durch erhöhten Temperatureintrag beitragen. Das folgende Kapitel 5.3.5 betrachtet die Temperatureinwirkung während der Plasmabehandlung und veranschaulicht den Einfluss der Mehrfachaktivierung auf die OFE.

### 5.3.5 Untersuchung von Behandlungstemperatur und Mehrfachaktivierung

Im Vergleich zu den Niederdruckplasma-Behandlungen, die prozessbedingt den Temperaturbereich bis maximal 40°C abdecken, müssen die Prüfkörper bei der Atmosphärendruckplasma-Behandlung ihre Beständigkeit gegen höhere Temperaturen beweisen. Das Arbeitsgas wird mit einer Temperatur von 150-300°C aus der Plasmadüse geleitet und in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht. Je nach Abstand von Düse zu Oberfläche kann die eingebrachte Temperatur variieren. Um eine Temperaturschädigung während der Behandlung auszuschließen, wurde die Temperatureinbringung für die ausgewählten Düsenabstände von 5 mm und 10 mm bei den Aktivierungsgeschwindigkeiten 1 – 5 – 27 – 60 m/min untersucht. Dazu wurden Thermoelemente (Drahtdicke 250 µm) in die Kerben von CFK-Prüfkörpern geklebt, so dass ein ebener Abschluss zur Probenoberfläche gewährleistet wurde. Mittels des Messgeräts Hioki LR 8400-20 wurde jeweils sechs Messungen pro Geschwindigkeit aufgezeichnet. Die Ergebnisse der Temperaturprofile sind Abb. 44 und Abb. 45 zu entnehmen.

Bei konstantem Düsenabstand von 5 mm zeigt sich der Temperatureintrag in Abhängigkeit von der Verfahrensgeschwindigkeit der Düse. Eine geringe Geschwindigkeit (1 m/min) führt zu einer hohen Temperaturbelastung der Probe. Mit zunehmender Geschwindigkeit reduziert sich die Temperatur. 92,85°C ist hier die maximal erreichbare Temperatur für die favorisierte Verfahrensgeschwindigkeit von 1 m/min, die für das verwendete Matrixsystem RTM6 mit einer Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von 210°C keine thermische Schädigung darstellt.

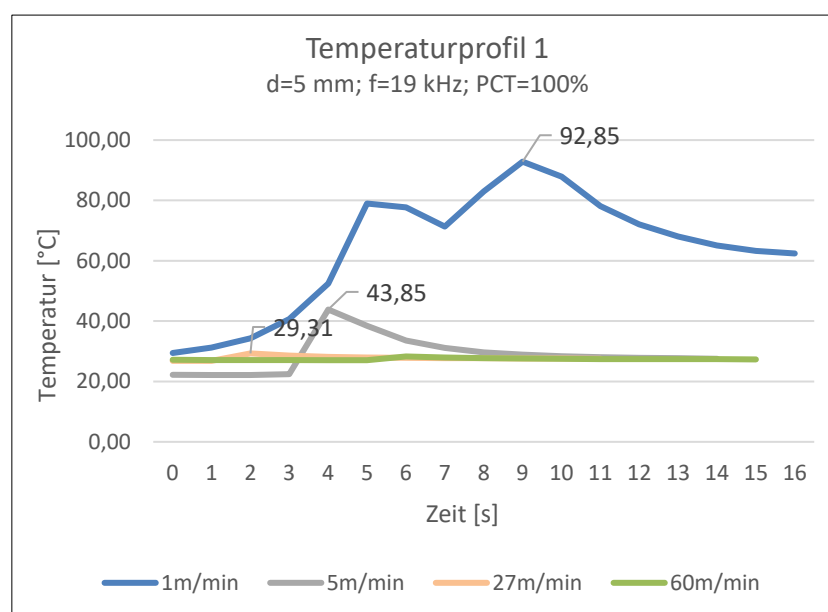


Abb. 44 ADP-Behandlung: Temperatureintrag bei 5 mm Düsenabstand und verschiedenen Aktivierungsgeschwindigkeiten

Der Temperatureintrag für die Düsenabstände 5 und 10 mm ist bei der Verfahrensgeschwindigkeit von 1 m/min weitgehend identisch. Je nach Matrixsystem kann der Temperaturbereich von etwa 100°C jedoch mit einer Schädigung des Materials einhergehen. Daher empfiehlt es sich für jedes verwendete Matrixmaterial eine separate Untersuchung des Temperatureintrags durchzuführen.

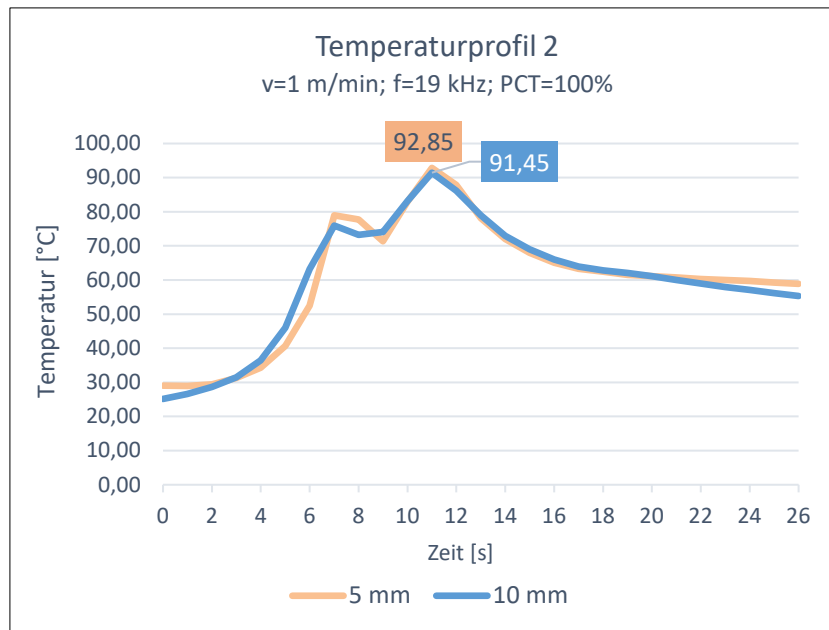


Abb. 45 ADP-Behandlung: Temperatureintrag bei zwei verschiedenen Düsenabständen

In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, welche thermische Belastung eine Mehrfachaktivierung der Prüfkörper mit sich bringt und welchen Einfluss dieses auf die Höhe der Oberflächenenergie und seine polaren/ dispersen Anteile ausübt. Abb. 46 zeigt den thermischen Effekt für die erwähnten Parametereinstellungen für Einfach- und Mehrfachaktivierungen. Im Durchschnitt ergab die Mehrfachaktivierung im Vergleich zur Einfachaktivierung eine 17 % höhere thermische Belastung der Probekörper. Für ein Niedrigtemperaturharz oder eine Thermoplastmatrix bedeutet dieses gegebenenfalls eine Materialschädigung.

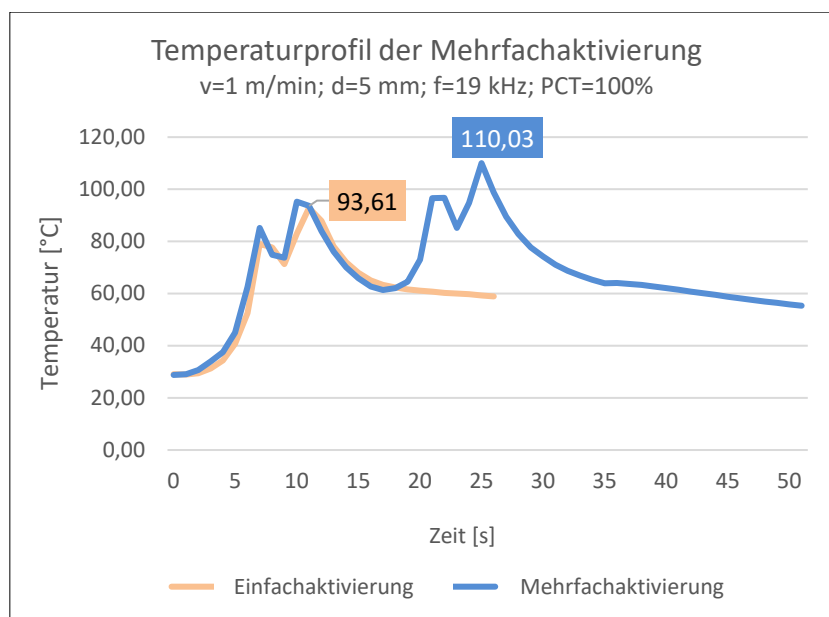


Abb. 46 ADP-Behandlung: Temperatureintrag bei der Mehrfachaktivierung



## Abschnitt I

Die Thematik der Alterung von plasmaaktivierten Materialien wurde bereits ausführlich anhand verschiedener wissenschaftlicher Untersuchungen betrachtet [PAY99], [ZAL11], [HOL12]. *Zaldivar* et al. [ZAL11] haben den Effekt der Mehrfachaktivierung auf die OFE von epoxidharzbasierten Werkstoffen untersucht und eine Reduzierung der OFE mit steigender Aktivierungsanzahl ermittelt. Bei thermoplastischen Materialien ist dieser Effekt besonders ausgeprägt. Da die vorliegende Arbeit diesen Effekt nur am Rande behandelt, wurde eine Parametereinstellung ausgewählt und der Unterschied zwischen einer einfachen und einer doppelten Plasmabehandlung mittels Abb. 47 dargestellt.

Die Oberflächenenergie reduziert sich durch den Mehrfachaktivierungsprozess nur geringfügig. Anzumerken ist jedoch, dass der polare Anteil um 24,4 % höher ist, als bei der Einfachaktivierung. Die Standardabweichungen beider Versuchsdurchläufe sind mit 1-3 mN/m im Vergleich zu anderen Versuchen hoch. Da die Oberfläche bei einem Düsenabstand von 10,2 mm und einer Verfahrgeschwindigkeit von 27 mm/min noch nicht den maximalen polaren Anteil von etwa 30 mN/m erreicht hat, ist hier durch den Mehrfachbehandlungsvorgang ein Anstieg erzielbar. Einzelversuche mit den favorisierten Parametern ergaben keinen weiteren Anstieg des polaren Anteils und eine ausgeprägte Reduzierung der Oberflächenenergie. Als Ursache hierfür kann die bereits in Kap. 5.2.2 genannte Sättigung der freien Oberflächenplätze angeführt werden, auf die in Kap. 5.4.4 explizit eingegangen wird. Zudem fördert die Mehrfachaktivierung die Abtragungsvorgänge der Oberfläche, so dass die erzielte Funktionalisierung in einen Ätzprozess übergeht. Abb. 34 stellt den zeitlichen Verlauf sowie die Überschneidung von plasmainduzierten chemisch-physikalischen Reaktionen grafisch dar.

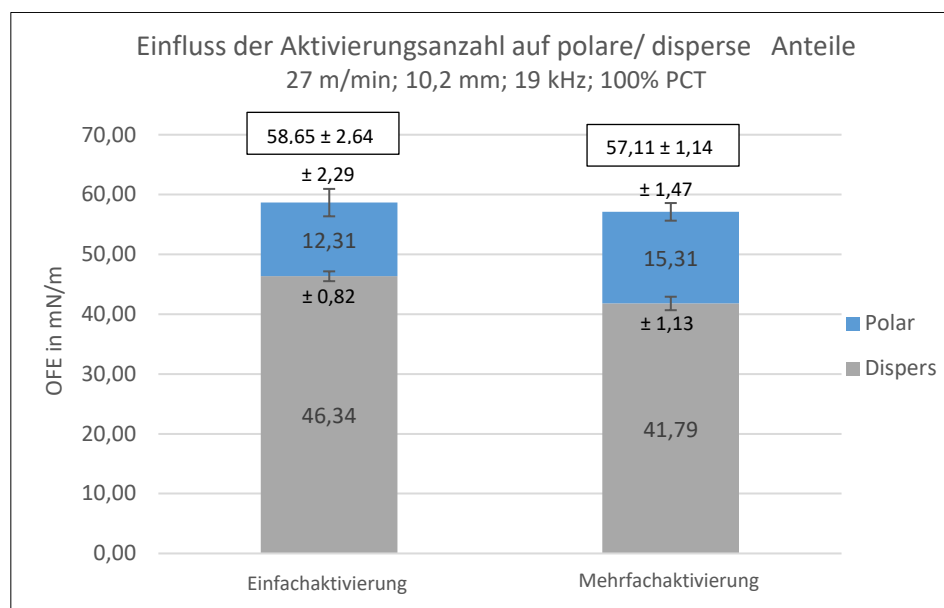


Abb. 47 ADP-Behandlung: Einfluss der Mehrfachaktivierung auf die polaren/dispersen Anteile der Oberflächenenergie

### 5.3.6 Untersuchung der Alterungseffekte

Die Alterungsabhängigkeit der Plasmaaktivierung spielt für nachfolgende Fügeprozesse – Kleben, Lackieren, Beschichten – eine wichtige Rolle. Auf Grund dieser Tatsache wurden die Beständigkeit und die Haltbarkeit von Plasmabehandlungen im Rahmen verschiedenster Publikationen untersucht. Die vorliegenden Versuche beziehen sich auf den Zeitraum von fünf Wochen nach erfolgter Plasmabehandlung und der Lagerung der Prüfkörper unter Laborbedingungen (Raumtemperatur, keine Klimatisierung). Zudem wurde der Einfluss der Alterung anhand von zwei Aktivierungsgeschwindigkeiten (1 und 5 m/min), der Variation der Plasma Cycle Time (von 100 auf 50 %), sowie der Frequenz 19 und 23 kHz betrachtet. Abb. 48 und Abb. 49 stellen die zusammengefassten Ergebnisse für die genannten Parametervariationen dar.



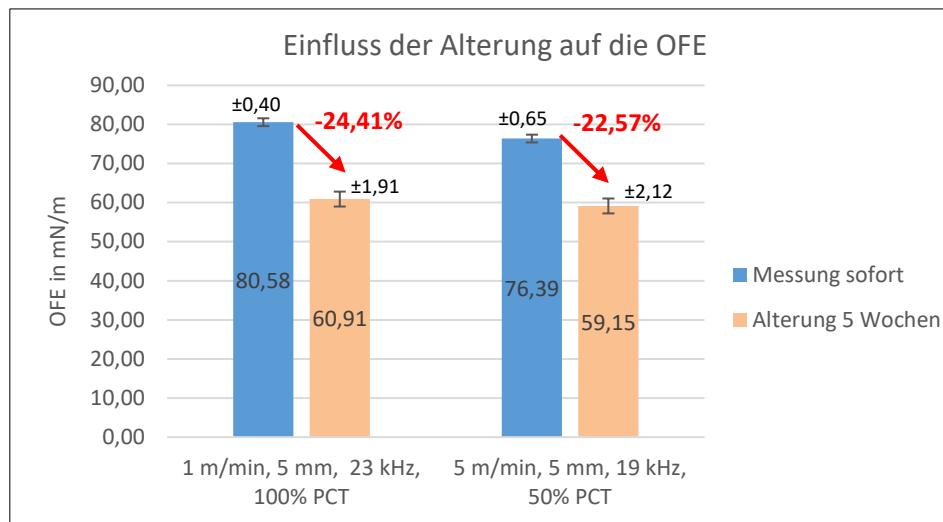


Abb. 48 ADP-Behandlung: Einfluss der Alterung auf die Höhe der Oberflächenenergie

Die OFE reduziert sich im Vergleich zu den zeitnahen Messungen nach der Alterung um 22-25 %. Dabei sind die Unterschiede in der Variation von PCT, Frequenz und Verfahrensgeschwindigkeit marginal. Je höher der Wert der OFE ist, desto höher ist auch die Abnahme nach fünfwöchiger Alterung. PCT und Frequenz haben keinen maßgeblichen Einfluss auf die Reduzierung der OFE während des Alterungsvorgangs.

Am Beispiel der Frequenz 23 kHz und den favorisierten Parametern zeigen die polaren/dispersen Anteile der Oberflächenenergie den Effekt der Alterung nach der Lagerzeit von fünf Wochen (Abb. 49). Deutlich zu erkennen ist die starke Reduzierung des polaren Anteils um 53,11 %. Der disperse Anteil ändert sich mit 6,10 % nur geringfügig.

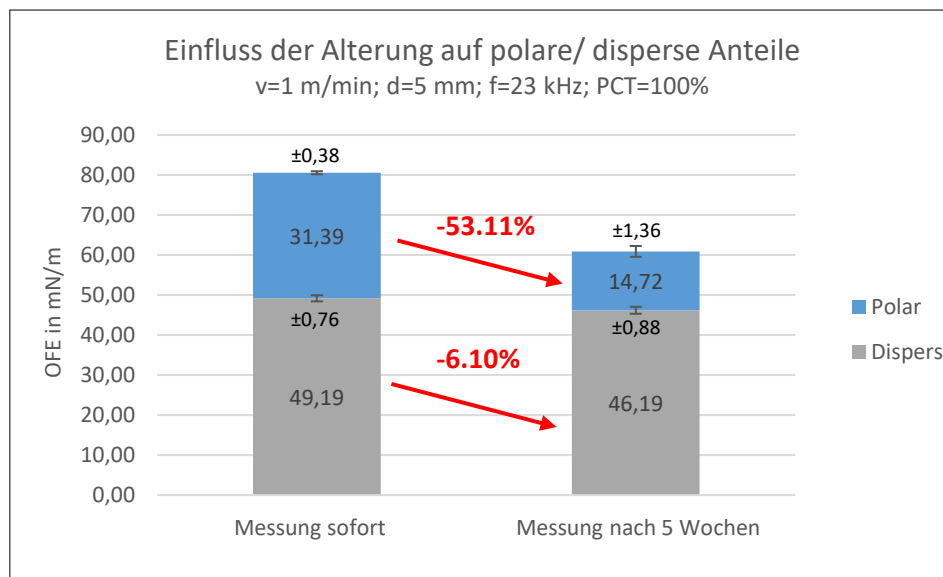


Abb. 49 ADP-Behandlung: Einfluss der Alterung auf die polaren/dispersen Anteile der Oberflächenenergie

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Plasmaaktivierung keine Langzeitbeständigkeit besitzt. *D. Lahidjanian* [LAH11] gibt an, dass Plasmabehandlungen auf verschiedensten Oberflächen für einen Zeitraum bis 24 h als stabil angesehen werden können. Nach 120 Stunden hat sich der polare Anteil stark reduziert, bleibt aber anschließend auf einem konstanten Level. *T. Meer* [MEE14] untersuchte die Alterungseffekte von ADP-aktivierten CFK-Proben mittels XPS-Analyse und konnte in dem Zeitraum von 21 Tagen ein Abfallen der Sauerstoff- und Carboxyl-Konzentration bis zum Erreichen des Ausgangswertes unbehandelter Proben ermitteln. Diese Erkenntnisse decken sich mit den dargestellten Ergebnissen. Grund dafür ist u.a. nach *J. Friedrich*

[FRI12] die Anwesenheit von Partikeln der Umgebungsatmosphäre, die besonders bei Sauerstoffplasma-aktivierten Materialien die Alterungsprozesse beschleunigen. Wie in 4.4.5 erläutert, treten dabei Post-Plasma-Oxidationsprozesse in den Vordergrund. Die Reduzierung der beschriebenen polaren Anteile der OFE ist auf die Bildung von Hydroxyperoxiden zurückzuführen, welche mit den molekularen Seitenketten abreagieren [FRI12]. Es handelt sich dabei um einen natürlichen Alterungsprozess, der nicht verhindert werden kann. Lagert sich zusätzlich während der Aufbewahrung der Probekörper Wasserstoff an die funktionellen Sauerstoffgruppen an, bewirkt die stattfindende Hydrolyse eine Reduzierung der polaren Gruppen [FRI12], [LAH11] und einen Rückgang der Gesamt-Oberflächenenergie. Der Alterungsprozess muss wie in [FRI12] beschrieben, bei den mittels ADP-aktivierten Proben stärker ausgeprägt sein, da bei höherem Eintrag an funktionellen Gruppen, der Alterungsprozess durch vermehrte Stoßprozesse (Kap. 4.2.4) beschleunigt wird.

Der mittels der Plasma-Spektrometrie gemessene Anteil an Hydroxylgruppen erhärtet die Vermutung des hydrolysebedingten Abbaus der polaren Gruppen.

### 5.3.7 Spektroskopische Untersuchung

Ziel der Untersuchung war die annähernde Ermittlung der im Atmosphärendruckplasma enthaltenen chemischen Bestandteile bzw. Atomspektren. Das Funktionsprinzip der optischen Spektroskopie und die Angaben zum Messgerät sind in Kap. 7.4 angeführt. Begonnen wurde mit der Untersuchung des Plasmastrahls direkt an der Düsenöffnung (Abb. 50) und der anschließenden Messung der Plasmaintensität bei den untersuchten Düsenabständen (5 – 10 – 15 mm), zu entnehmen aus Abb. 51.

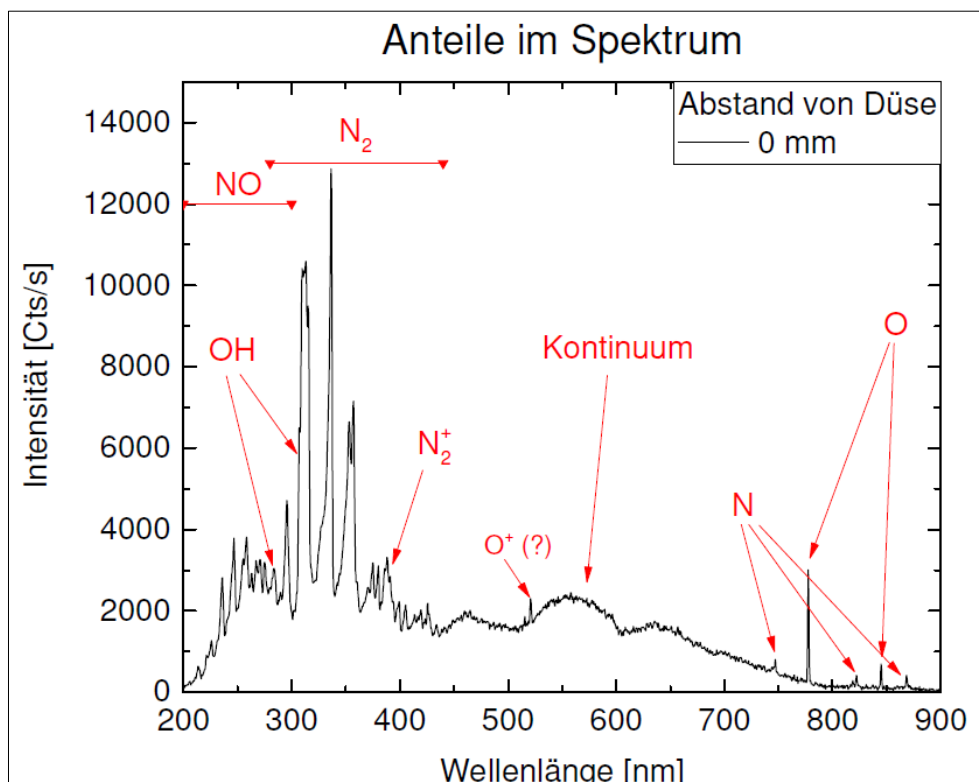


Abb. 50 Anteile chemischer Elemente im Plasma-Spektrum

Abb. 50 zeigt die im ADP-Plasma enthaltenen Atomspektren. Die Plasmapartikel können durch ihre spezifische Emission einzelnen Bestandteilen zugeordnet werden. Im Bereich zwischen 250-400 nm ist eine hohe Strahlungsintensität erkennbar, welches auf eine ausgeprägte UV-Strahlung hinweist. Dieses ist, wie bereits

erwähnt, charakteristisch für Atmosphärendruck-Plasmen und führt zur Materialschädigung durch Kettenbruchreaktionen. Die Einzelbestandteile  $N_2$  und  $N_2^+$  stammen aus der Umgebungsatmosphäre und deren erfolgter Ionisation. Stickstoff und Sauerstoff, bei Wellenlängen von 750-900 nm und 780 bzw. 850 nm entstehen aus der Dissoziation der Umgebungsatmosphäre, die NO-Verbindung aus der Rekombination von Stickstoff und Sauerstoff. Die ermittelten Hydroxylgruppen (OH) könnten durch die Dissoziation von Wasser (bedingt durch die Luftfeuchtigkeit) resultieren. Zusätzlich wurden noch Sauerstoff-Ionen ( $O^+$ ) detektiert, deren Existenz jedoch nicht hundertprozentig belegbar ist. ADP-Plasmen lassen sich auf Grund ihrer Instabilität nur schwer über spektroskopische Messungen darstellen und die Interpretation gestaltet sich kompliziert. Das dargestellte Kontinuum (auszublenkende Hintergrundstrahlung) ist bei beiden Abbildungen im gleichen Wellenlängenbereich und wird durch die Hallenbeleuchtung hervorgerufen.

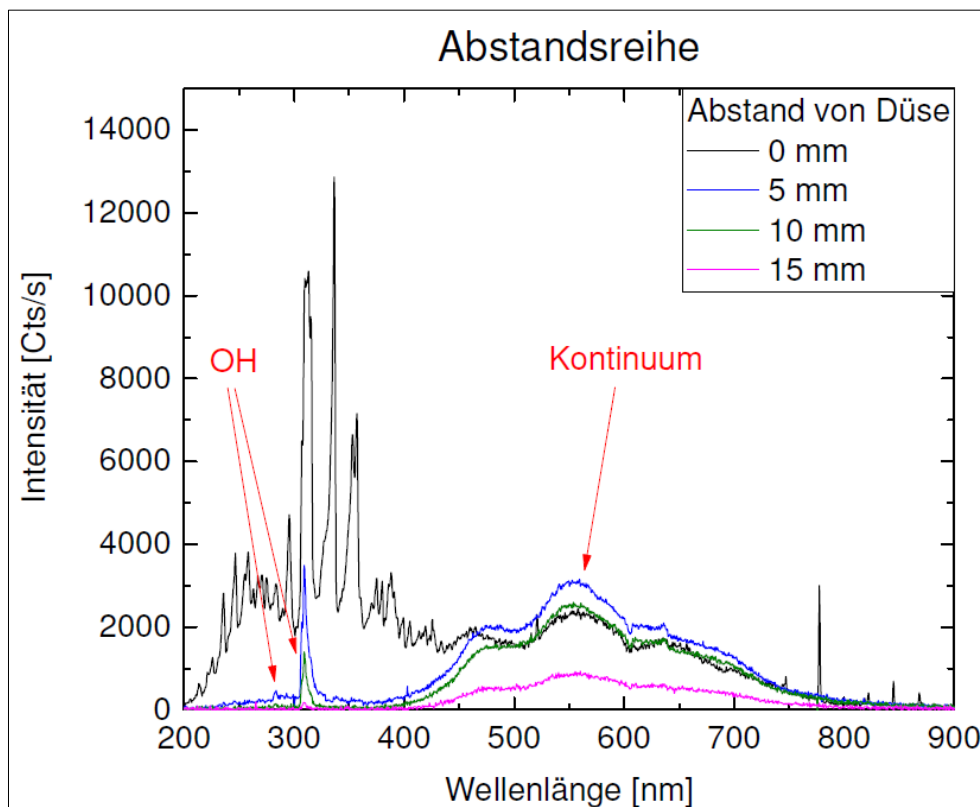


Abb. 51 Anteile chemischer Elemente im Plasma-Spektrum bei Düsenabständen (0-15 mm)

Abb. 51 lässt erkennen, dass bereits im Abstand von 5 mm zur Plasmadüse nur noch die OH-Bande strahlt. Das bedeutet jedoch nicht, dass keine anderen Plasmapartikel mehr vorhanden sind, sondern dass diese nicht mehr so stark angeregt werden, dass sie über der Sensitivitätsgrenze des Spektrometers emittieren. Einzig der Sauerstoff bei der Wellenlänge von 780 nm ist, wie in Abb. 50, detektierbar.

Mit dieser abschließenden spektrometrischen Messung des ADP-Plasmajets bestätigen sich die zuvor diskutierten Beschreibungen bezüglich der im Atmosphärendruckplasma vorkommenden Spezies und erlauben somit eine nahezu verlässliche Beurteilung der stattfindenden chemischen und physikalischen Reaktionen und Wechselwirkungen.

## 5.4 Vergleich von NDP mit ADP-Behandlungen

Ein Vergleich von Niederdruck- und Atmosphärendruckplasma ist grundsätzlich anhand der erforderlichen verfahrenstechnischen Bedingungen und der Prozesszierbarkeit möglich. Für jedes Verfahren ergeben sich spezifische Vor- und Nachteile, die gezielt genutzt werden können (Kap. 5.4.1).

Sollen jedoch Verfahrensparameter der Plasmagenerierung miteinander verglichen werden, die für die Einstellung der polaren Bestandteile auf den behandelten Oberflächen verantwortlich sind, gestaltet sich der Vergleich komplizierter. Zwar lassen sich die Anteile an funktionellen Gruppen mittels XPS-Analyse mengenmäßig vergleichen (Kap. 5.4.2) oder der Einfluss der Plasmabehandlung auf die Topographie-Eigenschaften der funktionalisierten Oberflächen beurteilen (Kap. 5.4.3), eine Bewertung von Qualität und Wirksamkeit des erzeugten Plasmas lässt sich nur schwer treffen. Niederdruck- und Atmosphärendruckplasma unterscheiden sich in diesem Punkt wesentlich. Gilt das NDP z.B. als „reineres“ Plasma auf Grund der fehlenden Fremdpartikel aus der Umgebungsatmosphäre, werden dem ADP durch die Anwesenheit dieser Fremdpartikel höhere Ionisierungsgrade zugeschrieben. Ob und in welchem Umfang das der Fall ist, kann nur durch umfangreiche spektroskopische Untersuchungen festgestellt werden. Bei den durchgeführten Untersuchungen war auch beim NDP von einem gewissen Anteil an Fremdbestandteilen auszugehen, die durch starke Wechselwirkungen mit der Reaktorwand, Blitze und Farbänderungen des Arbeitsgases bewirkten. Bei den ADP-Behandlungen ergibt sich die Frage, in wie weit und ob die „störenden“ Fremdbestandteile die Homogenität und Qualität der funktionalisierten Oberfläche überhaupt beeinträchtigen. Die Ergebnisse beider Verfahren sind im Hinblick auf Oberflächenenergie, polare und disperse Anteile nahezu identisch (Kap. 5.4.4). Letztendlich entscheiden im industriellen Einsatz ausschlaggebende Faktoren wie verfügbare Anlagentechnik, Wirtschaftlichkeit und Geometrie der behandelten Werkstoff-Oberflächen für oder gegen den Einsatz eines der beiden Verfahren.

### 5.4.1 Prozess

Abb. 52 stellt die Unterschiede zwischen NDP und ADP hinsichtlich verschiedener Prozessparameter dar. Hierfür wurden eigene Erfahrungen als auch die Angaben von einschlägigen Literaturquellen [SCH98], [RAU10], [STR11], [WOL12] zusammengebracht.

	Niederdruckplasma	Atmosphärendruckplasma
Temperaturbelastung	+	-
Komplexe Geometrien	+	o
Partielle Behandlung	-	+
Aktivierungserfolg	+	+
Anlagentechnik	-	+
Aktivierungszeit	-	+
Behandlung mehrerer Teile	+	o
Inlinefähigkeit	-	+
Flexibilität	-	+
Kosten	-	+
Umweltbelastung/gesundheitliche Auswirkungen	+	-

Legende: + = positiv; o = neutral; - = negativ

Abb. 52 Vergleich der Prozessparameter von NDP und ADP-Behandlung

Die Temperaturbelastung durch ADP-Behandlung wurde in Kap. 5.3.5 diskutiert. Niederdruckplasmen lassen auf Grund ihres geringen Drucks weniger Kollisionsprozesse der Plasmabestandteile untereinander zu. Dadurch erfolgt keine Übertragung der Ionentemperatur auf Elektronen oder Neutralteilchen. Das Plasma bleibt im Vergleich zum ADP in einem kalten Zustand. Weiterhin spielt der gesundheitliche Aspekt bei der ADP-Behandlung eine wichtige Rolle. Nach Angaben des Anlagenherstellers und eigens durchgeführten Ozonmessungen entstehen beim Prozess neben Kohlenstoffmonooxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und Stickoxiden (NO<sub>x</sub>) geringe Mengen an Ozon. Die Ozonexposition wurde in den Laborräumlichkeiten an drei Stellen und direkt an der Plasmadüse gemessen. Der Wert bleibt direkt an der Düse mit 0,017 mg/L und an den weiteren drei gemessenen Stellen mit 0,011 mg/L unter dem Richtwert von 0,2 mg/L. Der Ozongehalt stellt keine erhöhte Gesundheitsgefahr dar. Auf der anderen Seite muss die starke UV-Belastung erwähnt werden. Während dem Einsatz sollte der Plasmastrahl nur durch eine UV-Schutzbrille betrachtet werden. Zudem kann eine Einhausung aus Plexiglas einer Beschädigung der Netzhaut des Auges vorbeugen.

Die weiteren in Abb. 52 genannten Parameter, wie Inlinefähigkeit, Anlagentechnik und Bauteilgeometrie wurden bereits in Kap. 4.3.3 näher erläutert.

## 5.4.2 XPS

Die Untersuchung unbehandelter und aktivierter CFK-Prüfkörper mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ergab folgende prozentuale Elementverteilung an der Probenoberfläche:

	C [at%]	O [at%]	N [at%]	Rest [at%]
CFK unbehandelt	79,7	21,1	2,2	Spuren
CFK mit NDP behandelt	46,8	28,6	1,1	23,5
CFK mit ADP behandelt	63,7	28,3	5,7	2,3

Abb. 53 XPS-Analyse Plasma behandelte/unbehandelte CFK-Proben

Wie bereits *R.W. Paynter* [PAY99] im Rahmen seiner Elementanalyse ermittelte, korrelieren die Gehalte an Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) miteinander. Steigt der Anteil an Sauerstoff, reduziert sich der Kohlenstoffgehalt und umgekehrt. Der Sauerstoffgehalt steigt durch beide Plasmabehandlungsverfahren von 21 % auf 28 %, das ist ein Anstieg um 33 % gegenüber der unbehandelten Probe. Ähnliche Werte beschreibt auch *J. Holtmannspötter* [HOL12] in seiner Veröffentlichung. Die Höhe des Stickstoffgehalts (N) wird durch die umgebende Atmosphäre vorgegeben. Unbehandeltes CFK enthält 2,2 % Stickstoff, während die NDP-Proben durch das Vakuum geringere Werte zeigen. ADP-Proben weisen durch den Einfluss der Fremdpartikel mit 5,7 % den höchsten Stickstoffgehalt auf. *R. Wolf* [WOL12] führt an, dass die ADP-Aktivierung als Nebenprodukt der Behandlung einen gewissen Anteil an Stickstoff und Stickoxiden hervorbringt. Zudem kann der höhere Stickstoffgehalt bei ADP-Aktivierungen nicht nur durch das fehlende Vakuum der NDP-Behandlung, sondern auch durch Sekundärreaktionen der Sauerstoffoxidation zu N- und NO<sub>x</sub>-Gruppen hervorgerufen werden [SCH98], [PAY99], welche wiederum durch „LMWOM“ bei ADP stärker ausgeprägt sind [FRI12]. Als Ursache dafür kann wie in [ZIS64] erwähnt, die höhere Temperatureinwirkung angeführt werden. *A. Schütze* kam in seinen Untersuchungen zu dem Schluss, dass geringe Unterschiede des Sauerstoffgehalts bei ADP-Behandlungen stets durch die Ozonbildung hervorgerufen werden und daher immer geringere O<sub>2</sub>-Werte im Vergleich zu NDP auftreten [SCH98].

Weiterhin konnte mit Hilfe der XPS-Analyse ein Anteil an zusätzlichen Elementen ermittelt werden, welcher hier als Rest bezeichnet wird. Darin enthalten sind Silizium, Fluorid, Natrium, Kalzium und Magnesium.

*T. Meer* [MEE14] erklärt den Silizium-Gehalt anhand von Rückständen des Peel Plys und/oder des externen Trennmittels. Er beschreibt die Umwandlung des im Peel Ply enthaltenen Siloxans zu Silikat, welches durch

die Silizium-Peaks der XPS-Analyse repräsentiert wird. Bei den untersuchten RTM6-CFK-Proben variiert der Silizium-Gehalt zwischen sehr geringen Mengen (Spuren) bis zu 12 % bei NDP-Behandlungen. Der Silizium-Gehalt an ADP-behandelten Oberflächen ist durch den höheren Reinigungseffekt, der durch den starken Beschuss mit verschiedensten Plasmabestandteilen resultiert, geringer ausgeprägt als bei NDP-Verfahren [WOL12]. Der gemessene Fluorid-Gehalt an NDP-aktivierten Probenoberflächen ist wahrscheinlich auf Verunreinigungen der Vakuumkammer oder eine defekte fluoridhaltige Anlagenkomponente (Dichtring) zurückzuführen. Leider konnte dieser Fehler nicht eliminiert werden. Ergänzend muss jedoch erwähnt werden, dass [HOL13] an allen NDP-und ADP-behandelten Probenoberflächen Fluorid-Rückstände detektiert hat. Diese können auch durch die Fertigungshilfsstoffe der CFK-Herstellung hervorgerufen werden.

### 5.4.3 Topographie

Da viele Literaturstellen [JAN92], [GLE93], [GRI94], [HAR10] der Niederdruckplasma-Behandlung einen Glättungseffekt der Probenoberfläche nachsagen, wurden einige Prüfkörper mittels eines Keyence VHX-5000 Digital Mikroskops unter 250-facher sowie 2500-facher Vergrößerung betrachtet. Die mit NDP-behandelten Prüfkörper zeigten keine topographischen Veränderungen, weder eine Glättung noch eine Aufrauhung der Oberfläche. Die ADP-behandelten Proben wiesen dagegen deutliche Veränderungen der Oberflächentopographie, in Form von kraterförmige Vertiefungen auf. Diese Krater waren über die gesamte Prüfkörperlänge und Breite nachweisbar. Abb. 54 b. zeigt zwei Krater mit unterschiedlichen Abmaßen. Dunkle Bereiche deuten auf die Beschädigung des Matrixmaterials hin. Um das Ausmaß der Materialschädigung beurteilen zu können, wurde neben verschiedenen Höhenprofilen der kraterförmigen Vertiefungen (Abb. 54 a,c.; Abb. 55),

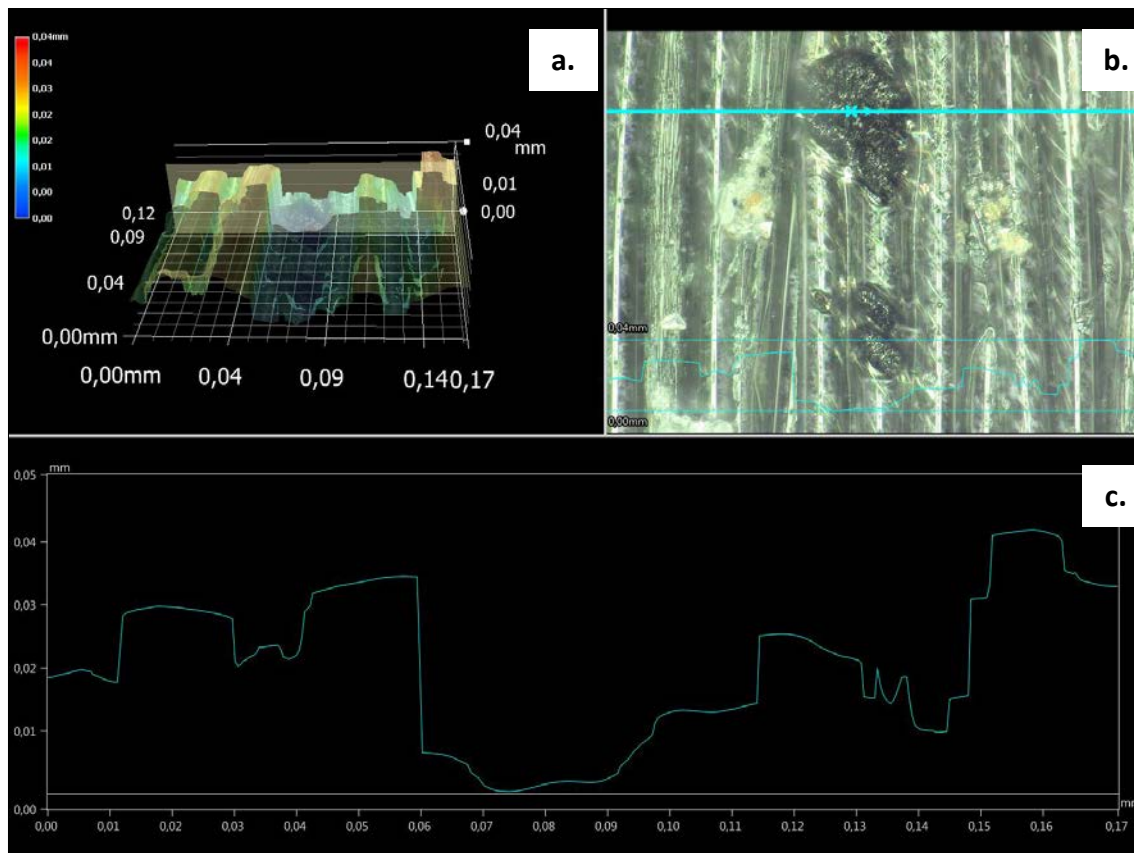


Abb. 54 Krater mit Keyence-Höhenprofil auf ADP-behandeltem CFK



eine computertomographische Untersuchung (CT) durchgeführt. Ziel der Untersuchung war die Detektion von möglichen Fasermaterial-Beschädigungen. Die CT-Untersuchung ergab eine Begrenzung der Materialschäden auf die oberste Matrixschicht und keine Beteiligung der darunterliegenden Faserlagen. Die über Keyence Mikroskop und Dektak-Profilometer ermittelten Höhenprofile der Krater wiesen identische Werte auf. Beide zeigten mittlere Krater-Durchmesser von 30-40  $\mu\text{m}$ , sowie einer Tiefe zwischen 8-10  $\mu\text{m}$  auf. Ein zusätzlich durchgeführter Versuch am Rasterkraftmikroskop (AFM) blieb auf Grund der hohen Rauigkeit des CFK-Materials mit 50  $\mu\text{m}$  erfolglos.

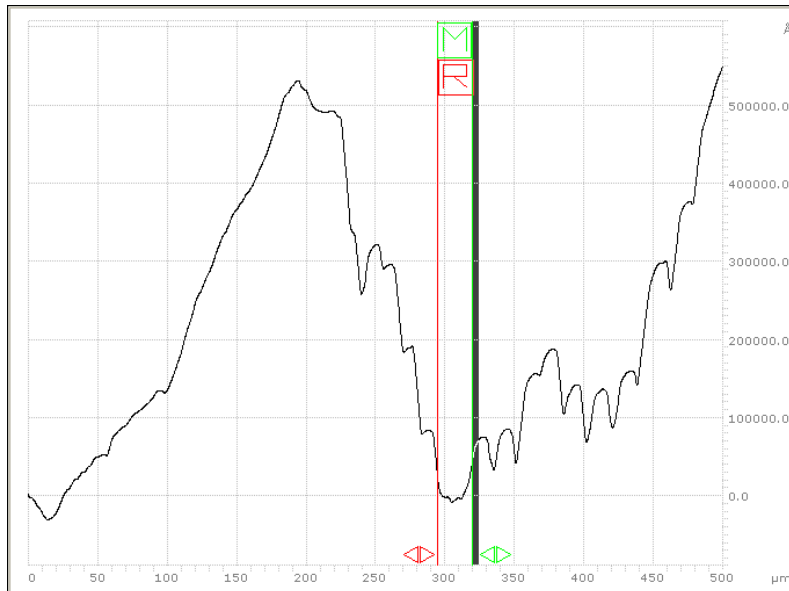


Abb. 55 Dektak-Höhenprofil eines Kraters auf ADP-behandeltem CFK

Auch [FRI12] berichtet von diesem Phänomen bei der ADP-Behandlung von PP-Oberflächen, wobei er dabei starke Reduzierung des Molekulargewichts und Strukturschäden feststellen konnte. Erst durch die Möglichkeit, die Plasmadüse an einer anderen Verfahrereinheit zu testen, konnte das Phänomen der Kraterbildung geklärt werden. Die zu aktivierenden Probekörper lagen bei der ursprünglich verwendeten Verfahrereinheit auf einem metallischen Probeträger. Somit entstand eine elektrische Leitfähigkeit des CFK-Materials über das Verfahrtsch-Gehäuse bis zum Erdboden. Elektrische Überschläge ausgehend vom Plasmastrahl auf die Probe, in Form von optisch wahrnehmbaren Einschlägen, waren für die Kraterbildung verantwortlich (Abb. 56 links). Bei der zweiten verwendeten Verfahrereinheit lag der Probekörper elektrisch isoliert auf einer Kunststoffmatte, wodurch Überschläge und somit die Entstehung von Kratern verhindert wurde (Abb. 56 rechts). Obwohl der Anlagenhersteller auf die Potentialfreiheit des Plasmastrahls bei Düsenaustritt hinweist und der zur Anlage gehörige Verfahrtsch mit einer metallischen Probenhalterung ausgestattet ist, zeigen die eingebrachten Krater die Existenz von elektrischen Überschlägen. Die durch die Probenhalterung bedingten Unterschiede treten trotz identischer Parameter, in der genannten Abbildung besonders deutlich hervor.

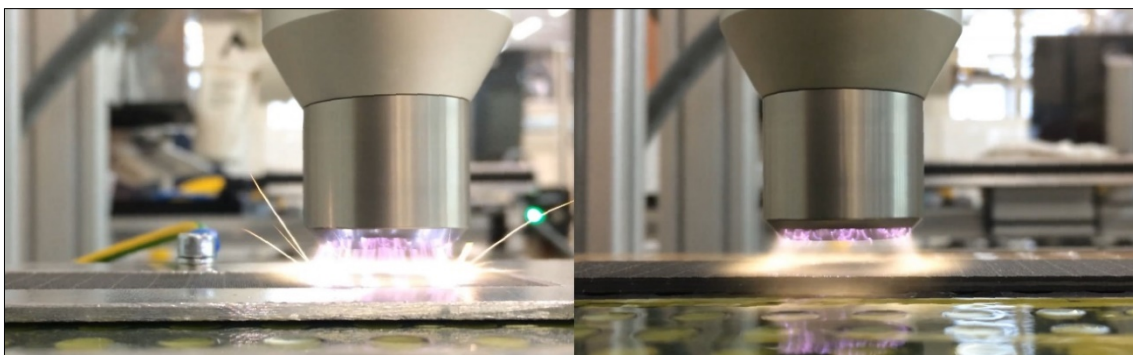


Abb. 56 ADP-Aktivierung mit/ohne elektrische Überschläge

### 5.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Wie in Abb. 57 zusammenfassend dargestellt, ist mit beiden Plasmaaktivierungsverfahren ein signifikanter Anstieg der Oberflächenenergie um  $\sim 60\%$  erzielbar. Die Aufteilung in polare und disperse Anteile zeigt auch hier vergleichbare Werte. Durch die Plasmabehandlung war die Erhöhung der polaren Oberflächenanteile mit  $782\%$  bei NDP und  $814\%$  bei ADP erfolgreich. Die an den behandelten Oberflächen stattfindenden chemisch-physikalischen Reaktionen sind nahezu identisch. Somit können die durchgeführten Untersuchungen die Behauptung widerlegen, dass die Aktivierung mittels NDP weitaus höhere Oberflächenenergiwerte inklusive polare Anteile hervorbringt [HOL12].

	RTM6-Probe Druckluft behandelt	NDP 0,1 mbar; 5 Min; 40 kHz; 100% Leistung	ADP 1 m/min; 5 mm; 19 kHz; 100% PCT
OFE gesamt	50,19 mN/m	81,08 mN/m ( $\uparrow 61,5\%$ )	80,35 mN/m ( $\uparrow 60,1\%$ )
Disperser Anteil	46,73 mN/m	50,56 mN/m ( $\uparrow 8,2\%$ )	48,71 mN/m ( $\uparrow 4,2\%$ )
Polarer Anteil	3,46 mN/m	30,52 mN/m ( $\uparrow 782\%$ )	31,63 mN/m ( $\uparrow 814\%$ )

Abb. 57 Zusammenfassung der NDP-und ADP-Ergebnisse

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Untersuchungen anhand der Software Design Expert 10 der statistischen Versuchsplanung abgebildet. Abb. 58 stellt die Ergebnisse der NDP-Versuche in Abhängigkeit von Aktivierungszeit (A) und Druck (B) dar. Das Maximum der erreichten Oberflächenenergie, die sogenannte Sättigung der Oberfläche ( $\sim 80$  mN/m) ist für die favorisierten Parameter nach etwa 230 Sekunden erreicht. Die Schattierungen der Maximalwerte (rot) sind nur unter Drehung des Diagramms farblich korrekt darstellbar.

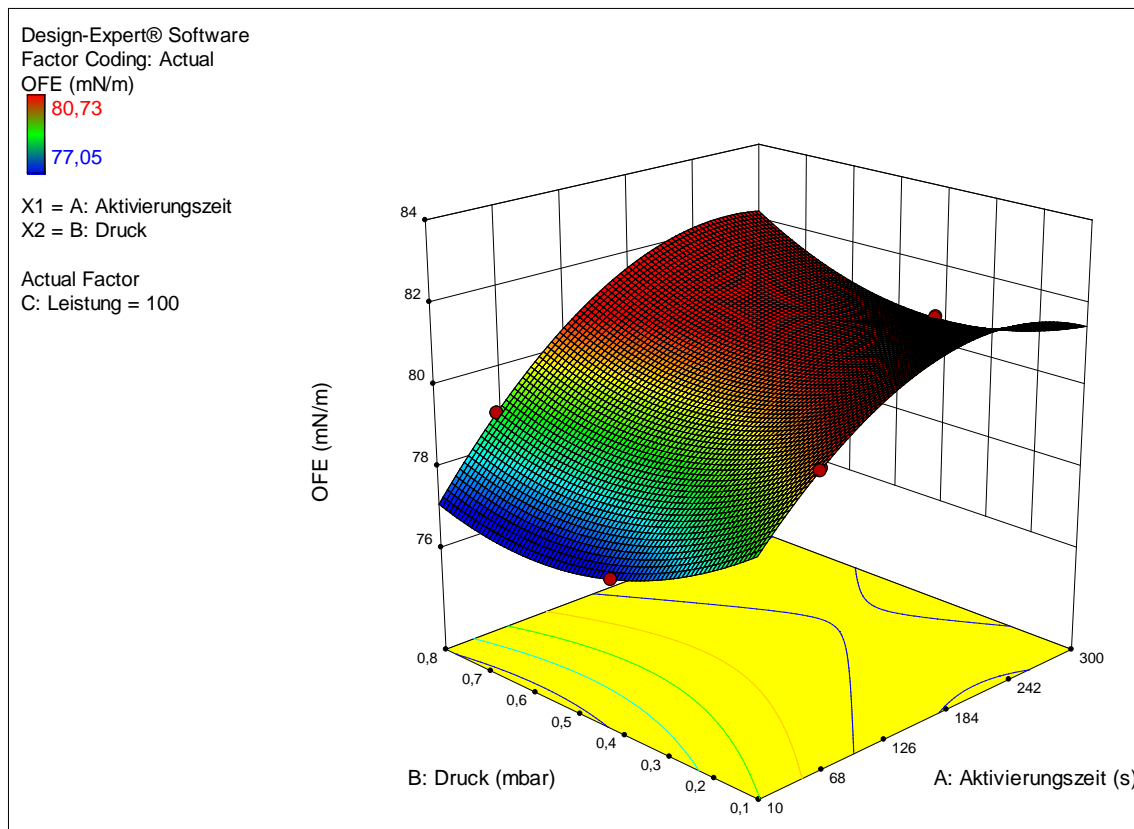


Abb. 58 DOE-Grafik: Ergebnisse der Oberflächenenergien nach NDP-Behandlung



Abb. 59 zeigt die Ergebnisse der ADP-Behandlung mit den angegebenen Parametern Abstand Düse/Oberfläche (A) und Aktivierungsgeschwindigkeit (B). Auch hier tritt der Sättigungseffekt bei einer Oberflächenenergie von  $\sim 80$  mN/m ein.

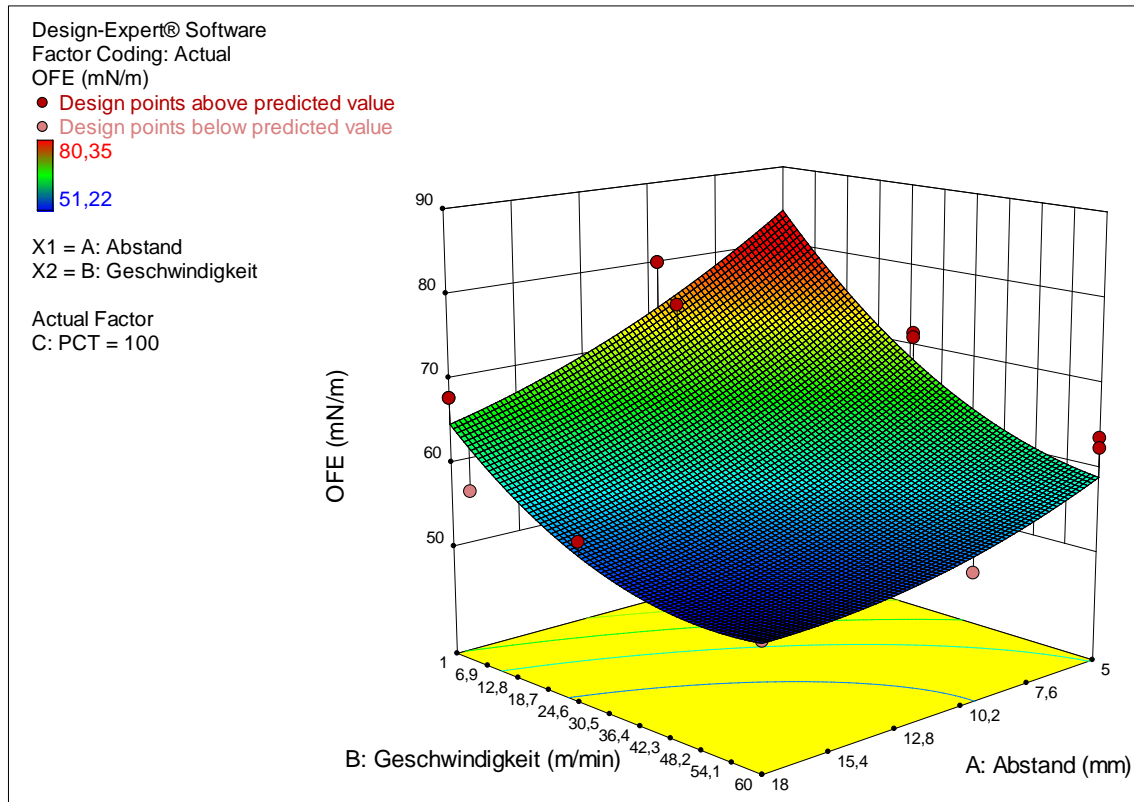


Abb. 59 DOE-Grafik: Ergebnisse der Oberflächenenergien nach ADP-Behandlung

Bei beiden Plasmabehandlungsverfahren stellt sich nach einem gewissen Zeitraum eine Sättigung der Probenoberfläche ein. Eine weitere Behandlung mit aktivierten Spezies kann die Oberflächenenergie nicht weiter erhöhen. Verschiedenste Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Problematik und nennen Ursachen für diesen Effekt. Beginnend bei den Adsorptionsversuchen von *I. Langmuir* (Kap. 3.2.2), der jeder Oberfläche eine bestimmte Kapazität an freien besetzbaren Plätzen zuordnet, erklären *M. Wischmeier* [WIS15] und *H. Gleich* [GLE93] dieses Phänomen mit der Teilchenfluenz<sup>14</sup>, der Anzahl an Teilchen, die durch eine Fläche hindurchtreten können. Sie ist spezifisch für jedes Material und steigt in Abhängigkeit von den Behandlungsparametern in einen asymptotischen Verlauf an. Dieses erklärt, warum mit beiden Aktivierungsmethoden identische Maximalwerte der Oberflächenenergie erreicht werden.

[LAH11], [WOL12], [BUT13] und [LAU16] begründen die Oberflächensättigung mit einer Beschränkung der Aufnahmekapazität der Oberfläche an funktionellen Gruppen. Daher führen länger andauernde Sauerstoff-Expositionen nicht zu einem weiteren Anstieg der OFE. Dieses „Plateau“, wie auch [FRI12] es erwähnt (Kap. 4.4.4), führt nach dem Erreichen des Maximums zu Abbauvorgängen der reaktiven Gruppen, zur Diffusion der reaktiven Gruppen in das Materialinnere als auch zur Bildung der in Kap. 4.4.3 angeführten „LMWOM“-Verbindungen. Bei den NDP-Versuchen stellte sich dieses Plateau bei etwa 230 Sek. Behandlungsdauer ein, bei den ADP-Versuchen lag es zwischen 1-5 m/min Aktivierungsgeschwindigkeit und einem Düsenabstand

<sup>14</sup> Teilchenfluenz ( $\Phi$ ): sie beschreibt die Teilchenstrahlung mit der Dimension Anzahl/Fläche [ $\text{m}^{-2}$ ]. Je weiter die Teilchen von der betrachteten Fläche entfernt sind, desto mehr Teilchen zerfallen oder werden absorbiert. Demzufolge können weniger Teilchen durch die Fläche hindurchtreten [JAH11].

## Abschnitt I

von 5 mm. *R. Haefner* [HAE91] konnte mittels seiner Versuche dieses Plateau nach 100 Sek. im Niederdruckplasma beobachten.

Um die Wirksamkeit der Oberflächenaktivierung belegen zu können, werden in Abschnitt II Zugscherfestigkeitsprüfungen von plasmaaktivierten Prüfkörpern in Verbindung mit strukturellem 2k-Epoxidharzklebstoff durchgeführt. Diese Zugscherfestigkeitsprüfungen beziehen sich ausschließlich auf ADP-aktivierte Proben. Der Grund ist neben der gegebenen Inline-Fähigkeit und kostengünstigen Anlagentechnik des ADP-Verfahrens auch die zeitnahe Verknüpfung mit klebtechnischen Anwendungen.

*J. Friedrich* zeigt in Abb. 60 den Zusammenhang von Sauerstoffkonzentration und Zugscherfestigkeit auf. Demzufolge erbringen mittels Niederdruckplasma aktivierte Prüfkörper höhere Zugscherfestigkeitswerte als ADP-behandelte Proben. Der Eintrag von funktionellen Gruppen über die Atmosphärendruckplasma-Behandlung ist zwar intensiver, gleichzeitig ist jedoch die Menge an gebildeten, adhäsionsbehindernden „LMWOM“ höher [FRI12].

Die Ergebnisse der Zugscherfestigkeiten ADP-behandelter Prüfkörper können Abschnitt II, Kap. 5.2. sowie Abschnitt III, Kap. 5.2.1 entnommen werden.

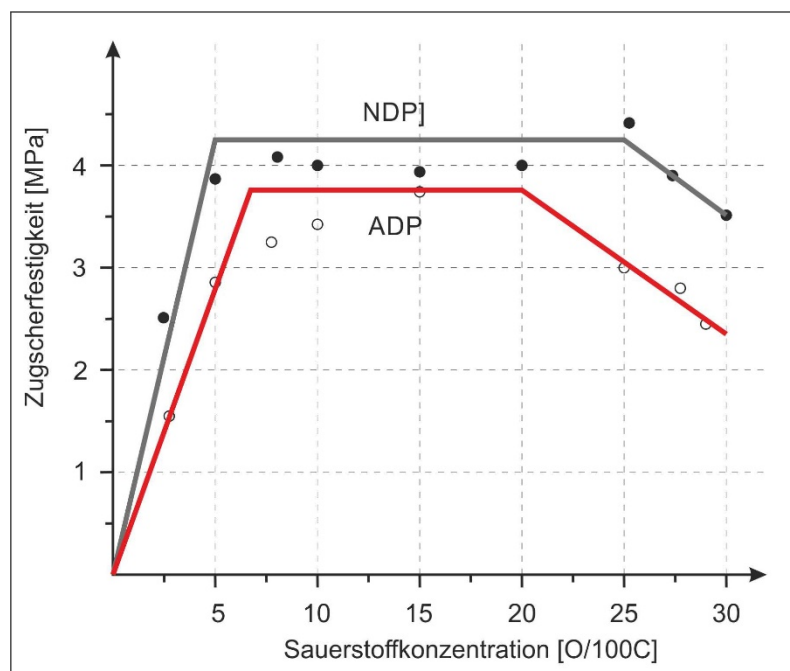


Abb. 60 Zusammenhang von O<sub>2</sub>-Konzentration und Zugscherfestigkeit, angelehnt an [FRI12]

## 6 Zusammenfassung und Ausblick Abschnitt I

Da die Ergebnisse ausführlich in Kap. 5 diskutiert wurden, werden die Ergebnisse hier in zusammengefasster und aufgelisteter Form angeführt.

- Eine Behandlung der CFK-Oberfläche über Schleifen bzw. Entfetten vor der Plasmaaktivierung ist nicht notwendig.
- Die Benetzbarkeit und die Oberflächenenergie des CFK kann mittels NDP- und ADP-Behandlung im selben Maße erhöht werden.
- Für jedes Material müssen spezifische Aktivierungsparameter (Geschwindigkeit, Abstand, Düsenrotation, Düsengeometrie, ...) definiert werden.
- Mehrfachaktivierungen bewirken keinen Anstieg der OFE, sondern führen zu sichtbaren Schädigungen der Materialoberfläche
- Die durch ADP-Behandlung bedingte Temperaturbeaufschlagung der CFK-Oberfläche bringt keine direkte Materialschädigung mit sich, führt jedoch, wie aus angeführten Literaturquellen zu entnehmen
  1. zu einer Erleichterung und Beschleunigung der Sorptionsprozesse an der CFK-Oberfläche und somit zu einem erhöhtem Gehalt an funktionellen Gruppen in der Grenzfläche,
  2. zu einer vermehrten Anzahl an Degradierungsvorgängen dieser funktionellen Gruppen und somit zur schnelleren „Alterung der Aktivierung“ im Vergleich zu NDP-Behandlungen,
  3. zur Entstehung von „LMWOM“, welche eine Reduzierung sauerstoffhaltiger Gruppen und letztendlich eine verringerte Adhäsionsfestigkeit mit sich bringen.
  4. zur Einbringung von UV-Strahlung, die die Entstehung freier Radikale bewirkt und in Abhängigkeit von der Temperatur auch im Festkörpervolumen noch zu Kettenbrüchen führen kann.
- NDP und ADP-Aktivierungen des CFK führen nicht zu Topographieänderungen der Oberfläche (weder Glättung noch Aufrauhung). Das Auftreten von matrixschädigenden Kratern durch ADP-Behandlungen kann durch den Austausch der Verfahrenheit (Kunststoff-Isolierung des Probestisches) verhindert werden.
- ADP-Aktivierungen haben einen deutlichen Einfluss auf die Haftfestigkeit und Adhäsionsqualität bei klebtechnischen Anwendungen.
- Die Auswertungen der Spektrometrie als auch der XPS-Analyse zeigen, dass durch die ADP-Behandlung ausschließlich Sauerstoff und Stickstoff, sowie Stickoxid und ein geringer Anteil von Hydroxylgruppen auf die CFK-Oberfläche aufgebracht wird. Der hohe Anteil an UV-Strahlung wurde bereits erwähnt.
- Ferner muss bei der Verwendung von Atmosphärendruckplasma die Reinheit der eingesetzten Druckluft geklärt werden. Kann die gebäudeinterne Druckluft keine Ölfreiheit gewährleisten, muss auf eine separate Versorgung zurückgegriffen werden, da die Feinstverteilung von Öl den Aktivierungsprozess von Oberflächen aufheben kann.

Forschungstätigkeiten im Bereich der Plasmaaktivierung von Polymer-Oberflächen sind umfangreich. Im Laufe der durchgeführten Untersuchungen bildete sich jedoch eine Vielzahl an Themen heraus, deren Wei-

terverfolgung für neue technologische Erkenntnisse lohnenswert ist. Bereits die Verarbeitung des CFK-Materials, als Prepreg oder infiltriertes CFK, lässt einen Gestaltungsspielraum zu, der zu chemischen Modifikationen an der Polymer-Oberfläche führen kann. So ist z.B. aus den Untersuchungen von *M. Wetzel* [WET13] ersichtlich, dass ein Prepreg-Material eine andere Oberflächenenergie aufweist als dasselbe über den Infiltrationsprozess verarbeitete Material. Inwieweit diese Erkenntnis auch auf die durchgeführten Untersuchungen übertragbar ist, wäre für eine Abschlussarbeit eine interessante Herausforderung.

Weiterhin hat die Niederdruckplasma-Technologie speziell im Vergleich zu Atmosphärendruckplasma noch viele unerforschte Inhalte zu bieten. Dazu zählen unter anderem die Variation der Frequenzbereiche (LF zu RF), die Möglichkeit der Schichtabtragung insbesondere bei CFK-Oberflächen, der Einsatz unterschiedlicher Gaszusammensetzungen (Sauerstoff – Edelgas), als auch die Weiterentwicklung der derzeitigen Beschränkung der Technologie auf den Batch-Betrieb. Im Rahmen des vorliegenden Themas wäre der Abgleich der Oberflächenenergien durch den Einfluss der Behandlungsfrequenz und auch die Bedeutung der Plasmaintensität für spätere mechanische Eigenschaften von großem Interesse. Wie bereits in vorangegangenen Kapiteln erwähnt, weisen NDP-behandelte Prüfkörper im Vergleich zu ADP-behandelten Proben eine wesentliche geringere Menge an „LMWOM“ auf, wodurch der Oxidations- und Alterungsprozess der Aktivierung verzögert werden kann. Für den Anwender bedeutet dieses, eine zeitlich verlängerte Zuverlässigkeit und Haltbarkeit der Aktivierung bei auftretenden Störungen in nachgeschalteten Produktionsabläufen.

Bezüglich der Atmosphärendruckplasma-Technologie sollte untersucht werden, ob sich durch den Einsatz von reinem Sauerstoff als Arbeitsgas, die mechanischen Eigenschaften von gefertigten Fügekörpern weiter verbessern lassen.

Letztendlich entscheidet aber die Qualität der Plasmadiagnostik, die sich bei nicht-stationären Plasmen schwieriger gestaltet, als auch die Sorptionsanalytik über die Beurteilbarkeit von grenzflächennahen Prozessen, deren Wechselwirkungen und die daraus folgende Bedeutung für nachgeschaltete Fügeprozesse.

Zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Fügepartnern werden häufig chemisch modifizierende Substanzen eingesetzt, welche auf molekularer Ebene den Adsorptionsprozess erleichtern und insbesondere die Ausbildung von Chemisorptiven Bindungen zwischen Fügepartnern bewirken. Mit diesen haftvermittelnden Substanzen und deren Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften der Fügung beschäftigt sich der folgende Abschnitt II.

## 7 Anlagentechnik

Das folgende Kapitel enthält technische Informationen über eingesetzte Anlagen/Gerätschaften inklusive der Beschreibung wichtiger Anlagekomponenten. Funktionsprinzipien einzelner Anlagen werden in Abhängigkeit ihrer Relevanz für die durchgeführten Messungen erläutert. Dahingegen werden Anlagen und Gerätschaften, welche nicht selbst bedient wurden, in der Beschreibung nur anhand ihrer wesentlichen technischen Informationen angeführt.

### 7.1 Kontaktwinkelmessgerät DSA25

Es handelt sich um ein „Drop Shape Analyser“ der Firma Krüss GmbH.

Das Messgerät besteht aus den drei Komponenten:

- Probentisch
- Tropfendosiereinheit
- Videosystem, bestehend aus Kamera, Linsensystem, Lichtquelle und Lichtblende

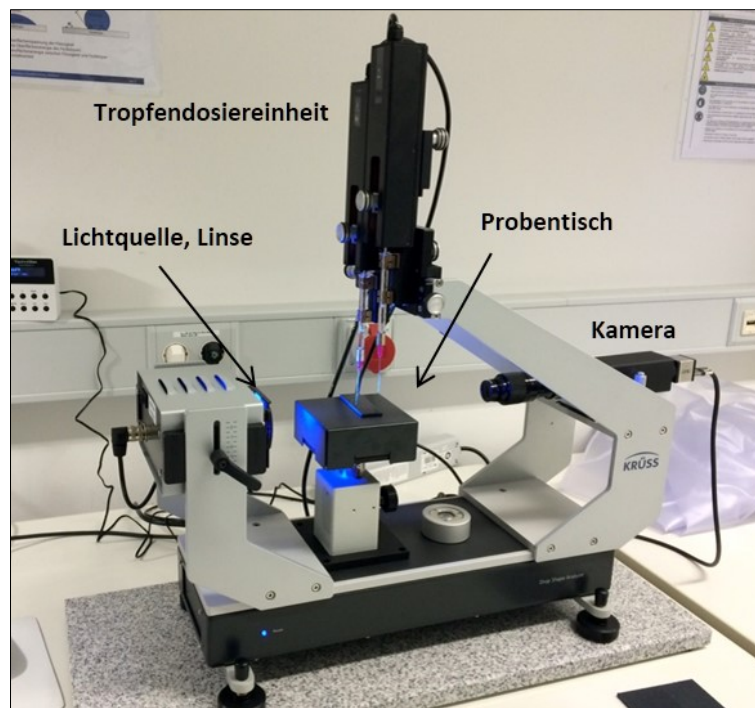


Abb. 61 Komponenten des Kontaktwinkelmessgeräts

Das DSA25 verfügt über einen manuell bedienbaren Probentisch, eine Doppel-Zweifachdosierung (manuell steuerbar), sowie eine Doppel-Druckdosierung DS3252 (softwaregesteuert). Die Auswahl der Dosiereinheit richtet sich nach Anzahl der abzusetzenden Tropfen in Abhängigkeit von der Zeit, als auch der Anzahl der verwendeten Messflüssigkeiten. Die Kamera ermöglicht eine hochauflösende, störungsfreie Bildwiedergabe mit einer Stärke von 1200 x 1200 Pixel (580 fps). Die Qualität von Kamera und Linsensystem sind maßgebend für die optische Beurteilung der abgesetzten Tropfen und die Zuverlässigkeit der errechneten Oberflächenenergie.

### Prinzip

Mittels des Kontaktwinkelmessgeräts lassen sich Oberflächen jeglicher Materialien auf ihre Oberflächenenergie und verschiedenste Flüssigkeiten auf ihre Oberflächenspannung hin untersuchen. Werte der Oberflächenenergie (OFE) als auch der Oberflächenspannung, ermöglichen Rückschlüsse über die Adhäsionseigenschaften des zu untersuchenden Materials, welche wiederum eine Beurteilung der resultierenden Haftungseigenschaft des Werkstoffs gestatten. Detaillierte Erläuterungen zu den Theorien der Oberflächenenergie und den Benetzungseigenschaften sind Kap. 3 zu entnehmen.

### Durchführung

Um die Oberflächenenergie eines Probenkörpers zu ermitteln, wird ein Tropfen einer Messflüssigkeit mit einer definierten Menge auf dem Probenkörper abgesetzt. Bei ausreichend guter Bildqualität erfolgt die Festlegung einer Basislinie zwischen Probenoberfläche und Tropfen durch die Software. Bei ungenügender Bildqualität muss diese Festlegung manuell erfolgen. Mit Hilfe der Basislinie lässt sich an den aufgesetzten Tropfen eine Tangente in den Dreiphasenpunkt (fest-flüssig-gasförmig) legen. Mit Hilfe dieser Tangente kann die Berechnung des Kontaktwinkels ( $\theta$ ) vorgenommen werden.

Der Kontaktwinkel ermöglicht vorab die Darstellung einer Tendenz der Adhäsionseigenschaften und der Oberflächenenergie, ohne eine konkrete Berechnung der polaren und dispersen Anteile. Dabei spricht man von einer guten, hinreichenden Benetzung bei einem gewissen Grad der Tropfenspreitung auf der Probenoberfläche und von einer schwachen Benetzung bei Ausbildung einer Kugelform auf der Materialoberfläche. Um aus den gemessenen Kontaktwinkeln Rückschlüsse auf die Oberflächenenergie ziehen zu können, sind mindestens eine polare und eine unpolare Flüssigkeit erforderlich, aus welchen der Gesamtanteil der Oberflächenenergie (polar/dispers) bestimmt wird. In welchem Zusammengang die beiden Anteile – polar/dispers zueinander gewichtet werden, wird durch die eingesetzte Berechnungstheorie festgelegt (Kap. 3.4.1). Die Software des DSA25 verfügt über verschiedenste Berechnungsmethoden, wobei für die beschriebenen Messungen, die Methode von Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) präferiert wird. Erläuterungen zu den einzelnen geltenden Adhäsionstheorien finden sich im Abschnitt III, Kap. 2.2.

Auf Grund der geringen Reflexion der untersuchten RTM6-Proben war eine softwareautomatisierte Messung nicht möglich. Über die Methode Height/Width ließen sich die Kontaktwinkel manuell ermitteln, wie in Abb. 62 dargestellt.

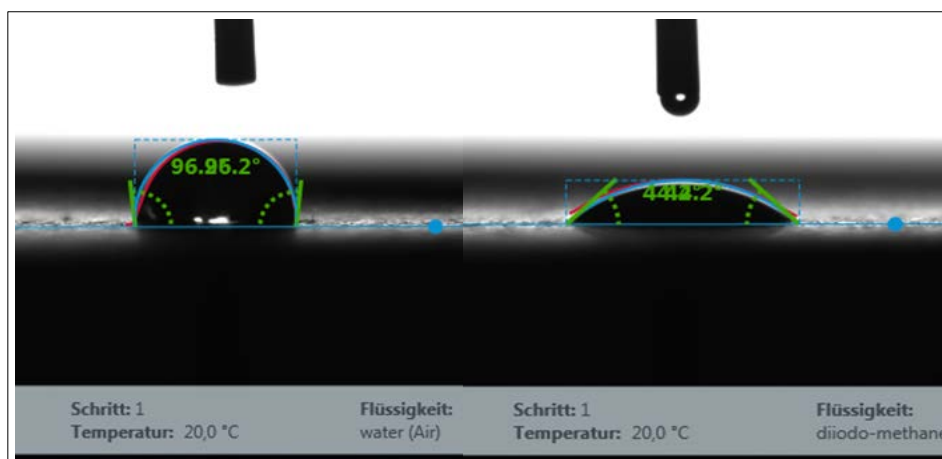


Abb. 62 Tropfen polar/unpolar auf RTM6-CFK-Probe



## 7.2 Atmosphärendruck-Plasmaanlage OPENAIR® - RD1004

Die Anlage der Fa. Plasmatreteat besteht aus den folgenden Komponenten:

- Generator
- Hochspannungstransformator
- Rotationsdüse
- variabel: Verfahreinheit

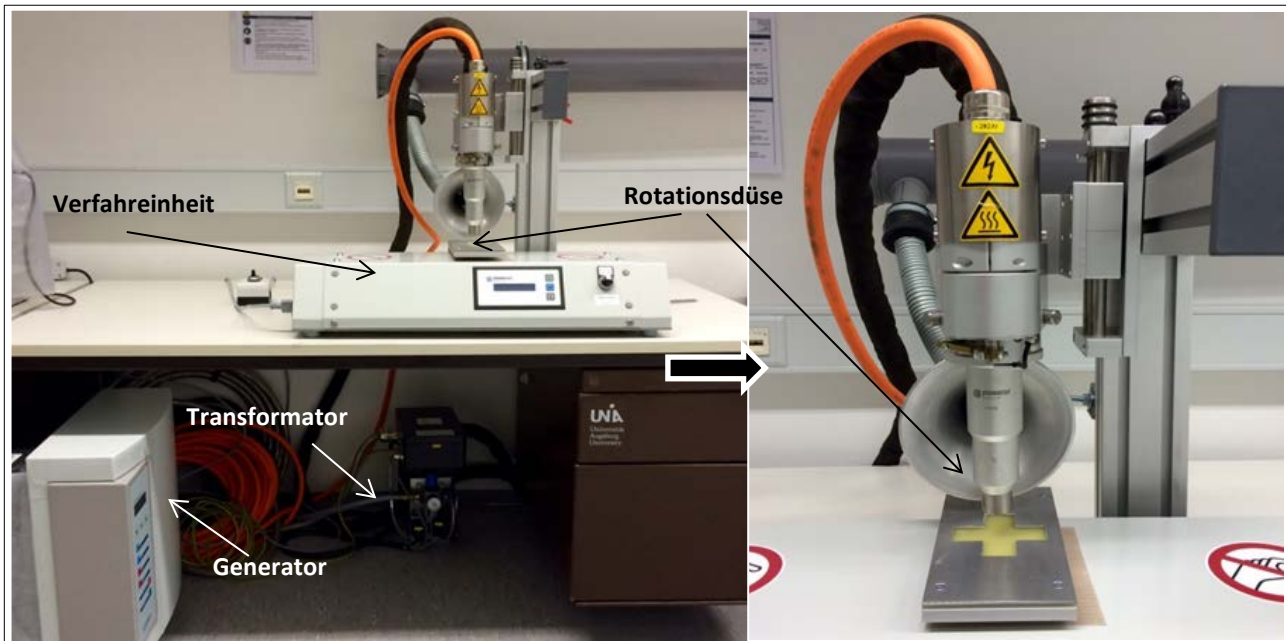


Abb. 63 Komponenten der OPENAIR-Plasmajet-Anlage (links) und Rotationsdüse mit Verfahrtisch (rechts)

Der Plasmagenerator dient zur Bereitstellung der Ausgangsspannung (10 kV, Leistung 1 kW) und übernimmt die Steuerungsfunktionen zur Erzeugung der elektrischen Entladung. Über ein manuelles Bedienfeld können Parameter wie Frequenz, Spannung, Plasmacycltime (Kap. 5.3.2) u. a. eingestellt oder Prozessprogramme gewählt werden. Der Transformator stellt die Zündspannung zur Plasmaerzeugung zur Verfügung. Ein dazugehöriges Druckversorgungsmodul ermöglicht Drücke von 0,5-10 bar. Die Plasmadüse im unteren Bereich des Plasmakopfes verfügt über eine exzentrisch zur Mitte angeordnete Düsenöffnung, welche durch eine Rotationsbewegung eine Vergrößerung des Plasmaaustrittswinkels bewirkt [PLA04].

### Prinzip

Bei der eingesetzten Plasmaanlage Openair-RD1004 erfolgt die Zündung des Plasmas zunächst über eine Corona-Entladung<sup>15</sup>, welche anschließend in eine Bogenentladung<sup>16</sup> übergeht. Der Zündpunkt des Bogens befindet sich in dem Bereich zwischen der Isolationsschicht und dem Düsenkopf, um einer temperaturbedingten Materialschädigung des Plasmakopfes vorzubeugen [FAN16]. Eine Skizze des Plasmakopfes zeigt Abb. 64. Im Bogen entstehen während der Zündung Temperaturen von 3000-4000 K [PLA16]. Die Entladung wird mittels einer Zentralelektrode, bestehend aus einer inneren und einer äußeren Elektrode erzeugt. Im Entladungsraum selber kommt es zu einem periodischen Zünden und Verlöschen des Lichtbogens, welches zur Bildung eines gepulsten Plasmas führt [BED16]. Unter Einbeziehung der komprimierten, ölfreien Luft entsteht eine Strömung, wodurch die angeregten energetischen Teilchen (Ionen, Elektronen, Gasatome- und Moleküle) in Form des Plasmastrahls an der seitlichen Düsen Spitze austreten. Dabei wird der Strahl abgelenkt

<sup>15</sup> Corona-Entladung: Gasentladung in „Büschelform“ bei geringer Stromstärke und hoher elektrischer Feldstärke

<sup>16</sup> Bogenentladung: atmosphärische Hochspannungsentladung, Prinzip und Erklärung in Kap. 4.3.2

## Abschnitt I

und durch Rotationen um die Mittelachse gleichmäßig auf die Probenoberfläche appliziert [PLA14], [PLA04]. Der so erzeugte Plasmastrahl ist nach Herstellerangaben potentialfrei, d.h. das Bauteil wird mit keiner Hochspannung beaufschlagt. Das Plasma dient bei den beschriebenen Versuchen nicht ausschließlich zur Aktivierung und Einbringung von oberflächenrelevanten funktionellen Gruppen, sondern auch zur Beseitigung von Kohlenwasserstoffresten an Bauteiloberflächen.

Die Zünddauer des Plasmapulses beeinflusst die Parameter Frequenz und Plasmacycletime [LAH11]. Bei niedrigeren Frequenzen (19 kHz) ist der Zeitraum bis zum nächsten Puls länger als bei höheren Frequenzen (23 kHz). Die Plasmacycletime von 100 % bedeutet im Vergleich zu 50 % eine längere Pulsdauer bei gleichbleibenden Zeiträumen, das bedeutet, das Plasma brennt insgesamt länger [PLA11] (Kap. 5.3.2).

### Durchführung

Abb. 64 zeigt die Plasmadüse mit der dazugehörigen Verfahreinheit PT60 der Fa. Plasmatreteat. Der Geschwindigkeitsbereich des Verfahrtisches liegt bei 0-60 m/min (1000 mm/s). Um bei hohen Geschwindigkeiten ein Verrutschen der Proben zu vermeiden, wurde ein Probenaufnehmer für die entsprechende Probengeometrie von 25 mm Breite und 75 mm Länge gefertigt. Weiterhin wurden Versuche anhand der beim DLR Augsburg gebauten Verfahreinheit vorgenommen, welche die Einstellung identischer Parameter ermöglicht. Die für die Versuche verwendete Düse (Nr. 13969) hat einen Austrittswinkel von 19° und eine Behandlungsbreite (Spurbreite) von 28 mm. Diese wurde auf Grund der vorliegenden Probengeometrie ausgewählt und ermöglichte eine vollständige Plasmabehandlung über die gesamte Probekörperfläche.

Für die Aktivierung der Probe wurde diese mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit unter der Plasmadüse durchgefahren. Das erzeugte Plasma ist ladungsneutral, so dass die Probe keiner elektrostatischen Aufladung unterliegen soll (Kap. 5.4.3). Ein ADP arbeitet im Niedrig-Temperaturbereich, in der Plasmadüse werden Temperaturen zwischen 150-300°C erreicht. Um eine mögliche Schädigung der Epoxidharz-Oberflächen durch erhöhte Plasmabehandlungstemperaturen auszuschließen, wurden die Temperaturen an der Probenoberfläche untersucht (Kap. 5.3.5). Während des Betriebs liegt am Plasmakopf eine Hochspannung von 20.000 Volt an.

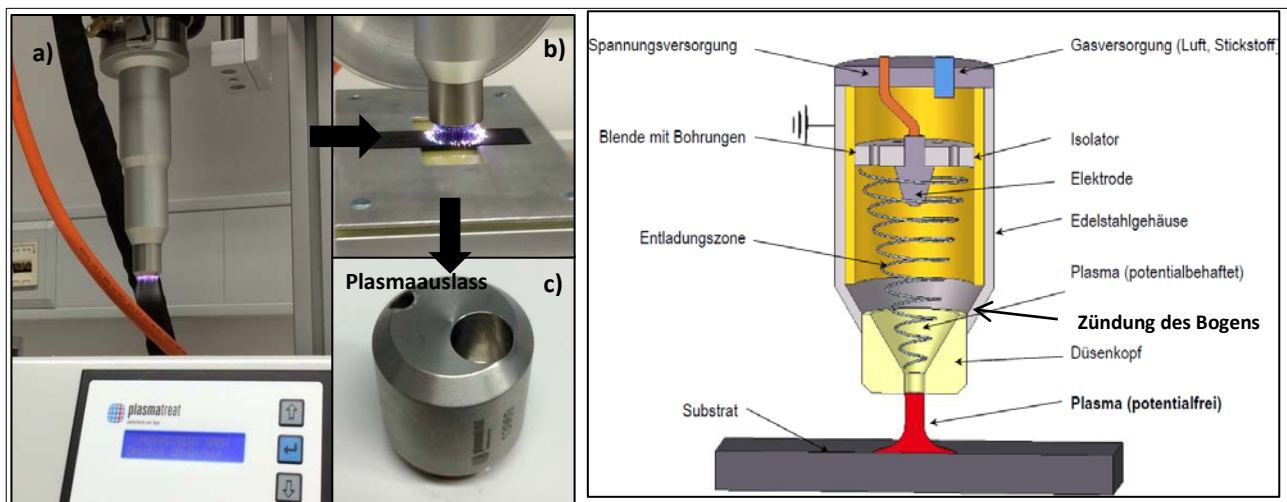


Abb. 64 a. Plasmakopf, b. Plasma auf Probe, c. Düse mit Auslass (links) und Anlagenaufbau der Openair®-Plasma-Anlage der Firma Plasmatreteat [PLA13] (rechts)



### 7.3 Niederdruck-Plasmaanlage Femto Duo - Tetra 30

Die Anlage der Fa. Diener electronic GmbH besteht aus den folgenden Komponenten:

- Rezipient (Vakuumkammer)
- Vakuumpumpe
- Generator

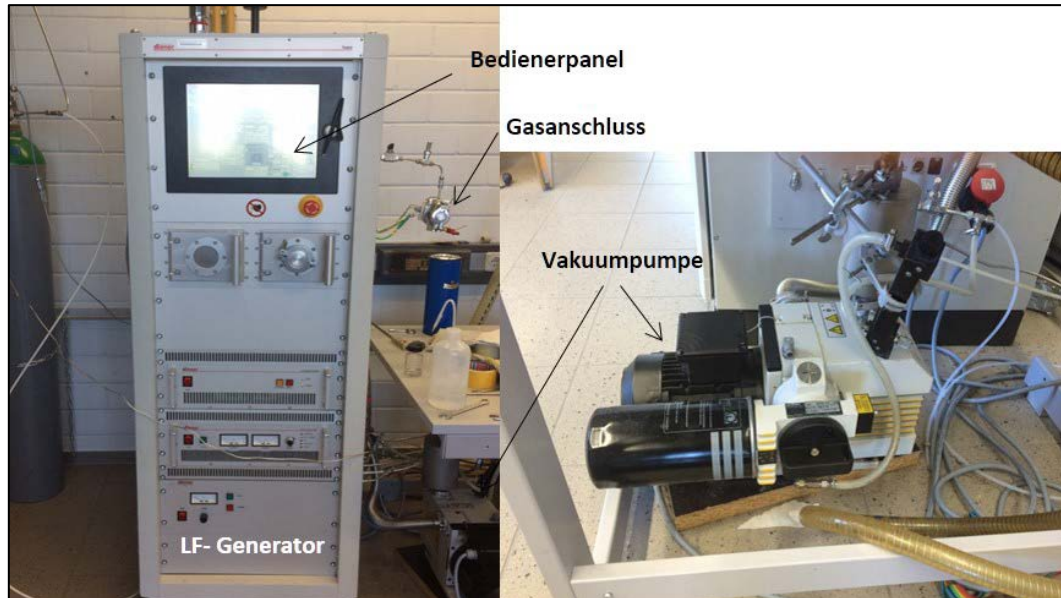


Abb. 65 ND-Plasmaanlage Fa. Diener mit Drehschieberpumpe Fa. Oerlikon

Die verwendete Anlage ist eine Sonderanfertigung der Fa. Diener mit zwei Vakuumkammern. Für die durchgeführten Versuche wurde der linke Rezipient aus V4A-Stahl genutzt. Die Maße betragen  $L \times B \times H = 60 \times 10 \times 10$  cm. Abb. 66 (links) zeigt das Innere der Kammer mit den Elektroden. Bei der Ausführung der Vakuumkammer handelt es sich um einen Parallelplattenreaktor. Durch den Wechselstrombetrieb kann hier keine Zuordnung bezüglich Kathode/Anode erfolgen. Eine Elektrode dient als Halterung des Warenträgers (Abb. 66 rechts).

Der Generator dient zur Plasmaerzeugung. Er arbeitet im Low Frequency-Bereich (LF) als auch im High Frequency-Bereich (HF). Die ausgewählte Frequenz wird durch den Rauminhalt des Rezipienten sowie die gewünschte Plasmabehandlung ausgewählt. Für „leichte“ Plasmen, welche für Reinigungs- oder Aktivierungsprozesse genutzt werden, findet der LF-Generator mit 40 kHz und einer maximalen Leistung von 300 W Verwendung. Der HF-Generator arbeitet im Bereich von 13,56 MHz und wird für Ätzprozesse eingesetzt [DIE11]. Auf Grund eines Defektes des RF-Generators konnten die Aktivierungsversuche nur mittels LF-Generator erfolgen.

#### **Prinzip**

Charakteristisch für Niederdruckplasma-Anlagen (NDP) mit einem geringen bis mittleren Frequenzbereich, ist die sogenannte Glimmentladung. Sie entsteht durch die Beschleunigung von Elektronen in einem elektrischen Feld von der Kathode Richtung Anode unter Gleichstrom-Betrieb. Auf ihrem Weg Richtung Anode durchlaufen die Elektronen verschiedene Hell- und Dunkelräume, in denen sie mit Atomen und Molekülen zusammenstoßen und diese durch das Herausschlagen von Elektronen in Ionen umwandeln. Dieser Prozess wird als Ionisierung bezeichnet. Die ausführliche Beschreibung der Entstehung der Glimmentladung sowie die resultierenden physikalischen Vorgänge wurden in Kapitel 4.3.1 erläutert.

Das ionisierte Gas verteilt sich im Rezipienten und schlägt sich auf der Probe nieder. NDP-Anlagen arbeiten unter Verwendung des LF-Generators im Niedrig-Temperaturbereich, das bedeutet, im Inneren der Kammer

## Abschnitt I

liegen Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur vor. Während der Versuchsdurchführung entstanden Temperaturen bis max. 38°C. Die Plasmaverteilung erfolgt isotrop, d.h. von allen Seiten gleichmäßig.



Abb. 66 Rezipient aus V4A-Stahl (links), Warenträger mit Probekörpern (rechts)

### Durchführung

Für die Aktivierung wurden die Proben mittig auf dem Warenträger positioniert. Nach der Evakuierung der Vakuumkammer wurde Sauerstoffgas eingeleitet und mittels der erforderlichen Zündspannung von 0,2-0,8 kV (für ND-Plasmen) [SCH98] ein Plasma erzeugt. Im Rahmen dieser Versuche fand die Variation folgender Parameter statt: die Leistung des Generators, der Behandlungsdruck und die Behandlungsdauer. Die Ergebnisse sind Kap. 5.2 zu entnehmen.

## 7.4 Weitere Anlagen/Gerätschaften

### XPS-Anlage

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy) wird eingesetzt, um die Elementzusammensetzung einer Oberfläche in einem Tiefenbereich von 10 nm zu ermitteln, sowie die Bindungsenergien der beteiligten Elemente festzustellen [AUC89], [RAU10], [WOL12]. Das Prinzip der XPS besteht in der Bestrahlung der Probe mit Röntgenstrahlen bekannter Energien und anschließender Messung der emittierten Elektronen und deren kinetischer Energie [KEU12]. Treffen Röntgenstrahlen auf ein Atom, kommt es durch die Primärenergie der Strahlung zu einer Energieübertragung auf ein Elektron des Atoms, welches in Form eines Photoelektrons den Atomverband bzw. sogar die Probenoberfläche verlassen kann. Diese Emission der Elektronen führt zur Entstehung von fluoreszierender Röntgenstrahlung, welches als „Photoelektrischer Effekt“ bekannt ist.

Beim Verlassen des Atomverbands wird die kinetische Elektronenenergie gemessen, welche Rückschlüsse über die charakteristischen Bindungsenergien der Elemente zulässt. Anhand der berechneten Bindungsenergien kann auf die Art der in der Probe vorhandenen chemischen Elemente geschlossen werden [RAU10], [LAH11], [DAN16], [ROS16], [WIS16]. Dafür werden tabellierte Werte der Bindungsenergien als Vergleich herangezogen [HEN91]. XPS-Messungen erfolgen unter den Bedingungen des Hochvakuums, um die an der Oberfläche vorliegenden Gasmoleküle zu entfernen und die Anlagerung neuer Atomlagen auf der Oberfläche zu verhindern [AUC89], [LAH11]. Ergeben sich Veränderungen der Bindungsenergien um einige Zehntel Elektronenvolt, können daraus die chemische Struktur, die Art und Menge der funktionellen Gruppen, sowie der Oxidationszustand bestimmter Elemente ermittelt werden [RAU10], [LAH11], [WOL12].

Die Methode erlaubt eine quantitative Bestimmung der Elementzusammensetzung und bringt eine elementabhängige Nachweisempfindlichkeit von 0,1 at % (1000 ppm) mit sich [BED16]. Alle Elemente außer Helium und Wasserstoff können über diese Methode detektiert werden [ROS16].

Die Messungen erfolgen anhand einer monochromatisierten<sup>17</sup> Röntgenquelle, Omicron XM 1000, sowie einem Omicron EA125 Elektronenanalysator.

### Lichtmikroskop Keyence VHX-5000

Um die Topographie der Probenoberflächen auf Veränderungen oder Schädigungen durch die Plasmaaktivierung sichtbar zu machen, werden an dem oben genannten Mikroskop der Firma Keyence zwei Vergrößerungsmaßstäbe untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen 250-fach und 2500-fach werden in Kap. 5.4.3 diskutiert. Des Weiteren wird aus der ermittelten Topographie ein Höhenprofil erstellt.

### Profilometer Veeco - Dektak 8

Es handelt sich um Messgerät zur 2- und 3-dimensionalen Messung der Oberflächentopographie eines Prüfkörpers. Das Messverfahren ist taktil. Dazu wird eine Diamantnadel über die Probenoberfläche bewegt und über einen angeschlossenen Rechner das entsprechende Oberflächenprofil aufgezeichnet [ROS16]. Messbereiche und Genauigkeiten können [MET16b] entnommen werden.

<sup>17</sup> Monochromatisierung: Die von einer Röntgenröhre emittierte Strahlung ist polychromatisch, besteht also aus Strahlung unterschiedlicher Wellenlängen. Um die Röntgenstrahlen zu separieren und detaillierte Informationen ohne Störeffekte zu erhalten, wird ein spezieller Filter oder ein Monochromatorkristall verwendet. [SPI05]

### Optisches Spektrometer

Die optische Spektrometrie erlaubt die Identifizierung von Plasmabestandteilen, wie Ionen, Molekülen, Atomen und Radikalen anhand ihres Atom-oder Molekulargewichts. Quantitative Analysen der Plasma-Spezies ermöglichen die Bestimmung von kinetischen Reaktionen im Plasma und liefern Informationen über enthaltene Verunreinigungen. Messbare Parameter sind unter anderem die Temperaturen-und Dichten von Ionen, Elektronen und neutralen Partikeln [GRI94], [CLA05].

Das Messprinzip beruht auf dem Czerny-Turner-Prinzip. Einfallendes Licht wird mittels eines Lichtleiters über eine Linse auf den Eintrittsspalt des Spektrometers gelenkt. Dort wird das Licht mit Hilfe eines Kollimatorspiegels parallisiert und auf ein Gitter reflektiert. Über einen zweiten Kollimatorspegel wird der gebeugte Lichtstrahl auf den Austrittsspalt des Spektrometers geleitet und die Wellenlängenbereiche des Lichtstrahls über den Detektor ausgewertet. Mit dieser Methode lassen sich Wellenlängen von 250 bis 925 nm untersuchen [FRI09]. Für die Messungen wurde das Spektrometer „Emicon Multi-Channel“ der Firma Plasus eingesetzt (Abb. 67).

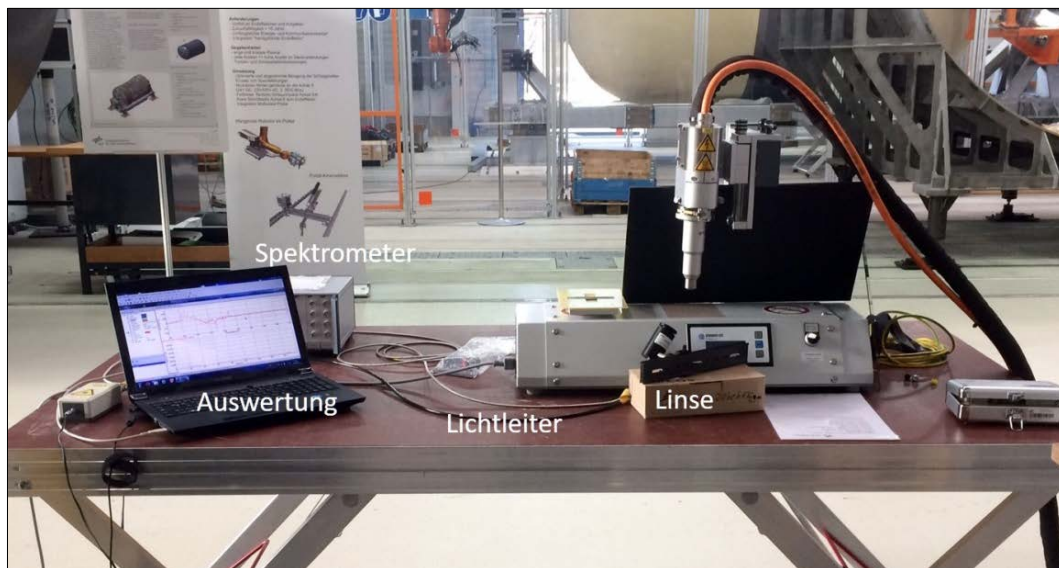


Abb. 67 Versuchsaufbau der Spektrometrie

## 8 Abbildungsverzeichnis Abschnitt I

Abb. 1 Polyaddition von Bisphenol-A mit Epichlorhydrin zu Epoxidharz (Diglycidether), angelehnt an [BRA09] .....	12
Abb. 2 Skizze Vakuumaufbau Prüfkörperfertigung angelehnt an das SLI-Verfahren.....	14
Abb. 3 Prozessparameter der Prüfkörperfertigung.....	15
Abb. 4 Ausbildung der Oberflächenenergie, in Anlehnung an [KOP14].....	17
Abb. 5 Sorptionsprozesse an Festkörper-Oberflächen, angelehnt an [FAU13] .....	19
Abb. 6 Adsorptionsvorgang, in Anlehnung an [DÖR94] .....	20
Abb. 7 Adsorption an porösen Festkörper-Oberflächen, angelehnt an [LAU16].....	22
Abb. 8 Diffusion über Sprungprozesse bei amorphen Polymeren, angelehnt an [NEO96] .....	24
Abb. 9 Grenzflächenbildung und Benetzung (Kontaktwinkel) .....	25
Abb. 10 Benetzungsvorgänge ohne/mit Plasmaaktivierung .....	26
Abb. 11 Methode des hängenden Tropfens (links), des liegenden Tropfens (rechts), angelehnt an [KOP14]	28
Abb. 12 Verschiedene Methoden/Modelle zur Berechnung der Oberflächenenergie .....	29
Abb. 13 Die vier Aggregatzustände angelehnt an [KAW10] .....	32
Abb. 14 Paschenkurve für verschiedene Gase, angelehnt an [STR11], [ZAC12] .....	33
Abb. 15 Gasentladungskennlinie, angelehnt an [JAN92], [ZAC12].....	34
Abb. 16 Ionisationsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur, angelehnt an [HAR10] .....	35
Abb. 17 Freie Weglänge in heißen Plasmen in Abhängigkeit von Elektronendichte und Temperatur, in Anlehnung an [DUX01] .....	37
Abb. 18 Verhaltensweisen von Elektronen in einem elektrischen Feld in Abhängigkeit von ihrer Anregungsfrequenz, in Anlehnung an [PAJ09] .....	39
Abb. 19 Hell- und Dunkelräume einer Glimmentladung, angelehnt an [STR11] .....	41
Abb. 20 Farbgebung der positiven Säule bei durchgeführten Niederdruckplasmabehandlungen.....	41
Abb. 21 Coronaentladung und Bogenentladung im Vergleich.....	43
Abb. 22 Vorgang des Plasmaätzens am Beispiel des Sauerstoffplasmas, angelehnt an [FRI12].....	46
Abb. 23 Unterschiede in der nicht selektiven und der selektiven Funktionalisierung.....	48
Abb. 24 Nicht selektive Reaktionen und ihre Strukturformeln, angelehnt an [FRI12].....	48
Abb. 25 Bildung von C=C-Bindungen durch Plasmabehandlung, in Anlehnung an [FRI12] .....	49
Abb. 26 Reaktionen und Wechselwirkungen in einem Parallelplattenreaktor, in Anlehnung an [GRI94].....	51
Abb. 27 Funktionelle Gruppen durch Sauerstoffplasma, angelehnt an [FRI12].....	52
Abb. 28 Funktionelle Gruppen an der Oberfläche und im Materialinneren, angelehnt an [FRI12] .....	54



Abb. 29 Einstellung eines Sauerstoff-Plateaus an der Oberfläche und mögliche Ursachen der Überbehandlung.....	54
Abb. 30 Einfluss der CFK-Reinigung auf die Oberflächenenergie.....	57
Abb. 31 NDP-Behandlung: Einfluss der Generatorleistung auf die Oberflächenenergie .....	58
Abb. 32 NDP-Behandlung: Variation von Dauer und Druck .....	59
Abb. 33 NDP-Behandlung: Polare und disperse Anteile bei der Variation von Dauer und Druck .....	60
Abb. 34 Zeitskala von plasmainduzierten Oberflächen-Prozessen, angelehnt an [FRI12].....	61
Abb. 35 NDP-Behandlung: Vergleich der polaren/dispersen Anteile von O <sub>2</sub> -Plasma mit Luft-Plasma .....	61
Abb. 36 ADP-Behandlung: Einfluss der Frequenz auf die Höhe der Oberflächenenergie.....	62
Abb. 37 ADP-Behandlung: Einfluss der Plasma Cycle Time auf die Höhe der Oberflächenenergie .....	63
Abb. 38 ADP-Behandlung: Einfluss der PCT auf die polaren/dispersen Anteile der Oberflächenenergie .....	64
Abb. 39 ADP-Behandlung: Einfluss des Düsenabstands auf die Oberflächenenergie.....	64
Abb. 40 ADP-Behandlung: Einfluss des Düsenabstands auf polare/disperse Anteile der Oberflächenenergie.....	65
Abb. 41 ADP-Behandlung: Einfluss der Aktivierungsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Düsenabständen.....	66
Abb. 42 ADP-Behandlung: Einfluss der Aktivierungsgeschwindigkeit auf polare/disperse Anteile der Oberflächenenergie.....	66
Abb. 43 Einfluss der Verfahrensgeschwindigkeiten auf die Behandlungshomogenität der Verfahrsspur, eigene Darstellung .....	67
Abb. 44 ADP-Behandlung: Temperatureintrag bei 5 mm Düsenabstand und verschiedenen Aktivierungsgeschwindigkeiten.....	68
Abb. 45 ADP-Behandlung: Temperatureintrag bei zwei verschiedenen Düsenabständen.....	69
Abb. 46 ADP-Behandlung: Temperatureintrag bei der Mehrfachaktivierung .....	69
Abb. 47 ADP-Behandlung: Einfluss der Mehrfachaktivierung auf die polaren/dispersen Anteile der Oberflächenenergie.....	70
Abb. 48 ADP-Behandlung: Einfluss der Alterung auf die Höhe der Oberflächenenergie.....	71
Abb. 49 ADP-Behandlung: Einfluss der Alterung auf die polaren/dispersen Anteile der Oberflächenenergie.....	71
Abb. 50 Anteile chemischer Elemente im Plasma-Spektrum .....	72
Abb. 51 Anteile chemischer Elemente im Plasma-Spektrum bei Düsenabständen (0-15 mm) .....	73
Abb. 52 Vergleich der Prozessparameter von NDP und ADP-Behandlung.....	74
Abb. 53 XPS-Analyse Plasma behandelte/unbehandelte CFK-Proben .....	75
Abb. 54 Krater mit Keyence-Höhenprofil auf ADP-behandeltem CFK .....	76
Abb. 55 Dektak-Höhenprofil eines Kraters auf ADP-behandeltem CFK .....	77

Abb. 56 ADP-Aktivierung mit/ohne elektrische Überschläge .....	77
Abb. 57 Zusammenfassung der NDP-und ADP-Ergebnisse .....	78
Abb. 58 DOE-Grafik: Ergebnisse der Oberflächenenergien nach NDP-Behandlung .....	78
Abb. 59 DOE-Grafik: Ergebnisse der Oberflächenenergien nach ADP-Behandlung.....	79
Abb. 60 Zusammenhang von O <sub>2</sub> -Konzentration und Zugscherfestigkeit, angelehnt an [FRI12] .....	80
Abb. 61 Komponenten des Kontaktwinkelmessgeräts.....	83
Abb. 62 Tropfen polar/unpolar auf RTM6-CFK-Probe.....	84
Abb. 63 Komponenten der OPENAIR-Plasmajet-Anlage (links) und Rotationsdüse mit Verfahrtisch (rechts)	85
Abb. 64 a. Plasmakopf, b. Plasma auf Probe, c. Düse mit Auslass (links) und Anlagenaufbau der Openair®- Plasma-Anlage der Firma Plasmatrete [PLA13] (rechts) .....	86
Abb. 65 ND-Plasmaanlage Fa. Diener mit Drehschieberpumpe Fa. Oerlikon .....	87
Abb. 66 Rezipient aus V4A-Stahl (links), Warenträger mit Probekörpern (rechts) .....	88
Abb. 67 Versuchsaufbau der Spektrometrie .....	90

## 9 Literatur Abschnitt I

- [ARZ72] L.A. Arzimowitsch, Elementare Plasmaphysik, Akademie-Verlag Berlin, 1972
- [AUC89] O. Auciello et al., Plasma Diagnostics Volume 2 – Surface Analysis and Interactions, Academic Press, 1989
- [BAK28] G. Bakker, Kapillarität und Oberflächenspannung, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, 1928
- [BED16] Bedarfsgerechte qualitätsgesicherte Vorbehandlung von FVK-Bauteilen vor der Durchführung industrieller klebtechnischer Prozesse, Forschungsvorhaben DVS Forschung (DVS-Nr. 08.087), 2016
- [BJE15] R. Bjekovic et al., Epoxy Resin and Release Agents Part I: Influence of external and internal Release Agents on the adhesive Properties of Epoxy Resin, Journal of Applied Engineering Science, No. 312, S. 45-50, 2015
- [BRA09] M. Brahm, Polymerchemie kompakt – Grundlagen: Technisch wichtige Polymere und Reaktivsysteme, Hirzel-Verlag, 2009
- [BOR13] E. Bormashenko, Wetting of Real Surfaces, De Gruyter Verlag, 2013
- [BUT13] H. J. Butt et al., Physics and Chemistry of Interfaces – Third, Revised and enlarged Edition, Wiley-VCH, 2013
- [CAR98] J.M. Caruthers et al., Handbook of Diffusion and thermal properties of polymers and polymer solutions, American Institute of Chemical Engineers, 1998
- [CLA05] R. Clark et al., Nuclear Fusion Research - Understanding Plasma Surface Interactions, Springer Verlag, 2005
- [COL72] B. M. Collett, A Review of Surface and Interfacial Adhesion in Wood Science and Related Fields, Journal of Wood Science and Technology, Vol. 6, 1972
- [DAN17] K. Dantonello, Einfluss der Plasma-Aktivierung auf die Adhäsionseigenschaften von RTM6-Matrixverbundwerkstoffen, Masterarbeit, Universität Augsburg, 2016
- [DEL17] DELO Industrie Klebstoffe Windach, Diskussion mit T. Anselment und K. Raucheisen über RTM6, Diffusion in polymeren Werkstoffen, Klebstoffbestandteile, Füllstoffe, Feb. 2017
- [DIE11] Fa. Diener Electronic GmbH, Plasmatechnik, 4. Auflage, 2011
- [DIE16] Fa. Diener Electronic GmbH, Plasmatechnik Vergleichstabelle: [www.plasma.com /cs/plasmatechnik/vergleichstabelle-ndad-plasma/](http://www.plasma.com/cs/plasmatechnik/vergleichstabelle-ndad-plasma/), 14.11.2016
- [DOB03] P. Dobrinski et al., Physik für Ingenieure, 10. Auflage, Teubner Verlag, 2003
- [DÖR73] W. Döring, Atomphysik und Quantenmechanik, Band I – Grundlagen, De Gruyter Verlag, 1973
- [DÖR94] H. D. Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH-Verlag Weinheim, 1994
- [DÖR02] H. D. Dörfler, Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme, Springer Verlag, 2002
- [DUX01] R. Dux, Plasmaphysik und Fusionsforschung, Vorlesungsskript Universität Augsburg, 2001
- [DYC71] G. A. Dyckerhoff et al., Über den Einfluss der Grenzflächenspannung auf die Haftfestigkeit, Journal für angewandte Makromolekulare Chemie 21, S. 169-185, 1972
- [FAN16] Frau Prof. U. Fantz, Universität Augsburg, AK Plasmaphysik, Seminar Plasmen in Industrie und Forschung, SS 2016
- [FAU13] T. Fauster et al., Oberflächenphysik – Grundlagen und Methoden, Oldenbourg Verlag, 2013
- [FRA91] G. Franz, Das Niederdruckplasma, Zeitschrift Vakuum in der Praxis, Nr.4, S. 274-281, 1991
- [FRA04] G. Franz, Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik, Springer Verlag, 2004
- [FRA13] G. Franz, Kalte Plasmen – Grundlagen, Erscheinungen, Anwendungen, Springer Verlag, 2013
- [FRI09] R. Friedl, Spektrale Intensität der N<sub>2</sub>-Strahlung in einer Argon-Niederdruck-Bogenentladung für den Einsatz als Lichtquelle, Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2009



- [FRI12] J. Friedrich, The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces, Wiley-VCH-Verlag, 2012
- [FUß92] G. Fußmann, Plasmaphysik und Fusionsforschung I, Vorlesungsskript Universität Augsburg, 1992
- [GER13] P. Gerroir et al., Patentschrift „Prozess zur chemischen Passivierung von Polymeroberflächen“, Patent-Nr. DE 102013204968 A1, 2013
- [GEO16] Georg-August-Universität Göttingen, Anregung von Atomen-angeregten Zuständen, [www.lp.uni-goettingen.de](http://www.lp.uni-goettingen.de), 10.11.2016
- [GLE93] H. Gleich, Vorbehandlung polymerer Klebflächen im Niederdruckplasma, Zeitschrift Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 1993
- [GLE04] H. Gleich, Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie, Dissertation, Universität Duisburg, 2004
- [GRI94] A. Grill, Cold Plasma in Materials Fabrication, IEEE Press, 1994
- [GOL97] R. Goldston et al., Introduction to Plasma Physics, Institute of Physics Publishing, 1997
- [GUI92] A. Guiner et al., Die physikalischen Eigenschaften von Festkörpern, Hanser Verlag, 1992
- [HAE91] R. Haefner, Oberflächen-und Dünnschicht-Technologie, Teil II (Oberflächenmodifikation durch Teilchen und Quanten), Springer-Verlag, 1991
- [HAR10] J. Harry, Introduction to Plasma Technology, Wiley-VCH Verlag, 2010
- [HEN91] M. Henzler et al., Universität Hannover, Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner Verlag Stuttgart, 1991
- [HEX16] Hexcel Composites, Produktdatenblatt RTM6, Safety Processing guideline RTM6, 2016
- [HIP07] R. Hippler et al., Low Temperature Plasmas – Fundamentals, Technologies and Techniques, Vol.1+ Vol.2, Wiley-VCH-Verlag, 2007
- [HOF15] H. Hofmann et al., Verfahren in der Beschichtungs-und Oberflächentechnik, Hanser-Verlag, 2015
- [HOL12] J. Holtmannspötter, Reparieren statt Austauschen – neue Herausforderungen im Betrieb von Luftfahrzeuge aus CFK, Leichtbauseminar des WiWeB, 2012
- [HOL13] J. Holtmannspötter et al., The Use of Peel Ply as a Method to create reproduceable but contaminated Surfaces for structural Adhesive bonding of Carbon Fiber reinforced Plastics, The Journal of Adhesion 89, S.96-110, 2013
- [IBA06] H. Ibach, Physics of Surfaces and Interfaces, Springer Verlag, 2006
- [JAH11] A. Jahn, Technische Universität Dresden, Institut für Kern-und Teilchenphysik, AG Strahlungsphysik, Skript Grundpraktikum 3, Dosimetrie, 2011
- [JAN92] G. Janzen, Plasmatechnik - Grundlagen-Anwendungen-Diagnostik, Hüthig Buch Verlag, 1992
- [KAU13] M. Kaufmann, Plasmaphysik und Fusionsforschung, Springer Spektrum, 2013
- [KAW10] Y. Kawai et al., Industrial Plasma Technology, Wiley-VCH Verlag, 2010
- [KEI13] M. Keidar et al., Plasma Engineering- Applications from Aerospace to Bio -and Nanotechnology, Academic Press, 2013
- [KEU12] A. von Keudell, Plasma-Oberflächen-Wechselwirkungen, Vorlesungsskript, Ruhr-Universität Bochum, 2012
- [KEU14] A. von Keudell, Einführung in die Plasmaphysik, Vorlesungsskript Ruhr-Universität Bochum, 2014
- [KIC08] G. Kickelbick, Chemie für Ingenieure, Pearson Studium, München, 2008
- [KIM09] M. Kim et al., Plasma Treatment of a Carbon/Epoxy Prepreg and its Effect on the Durability of Carbon/Epoxy Laminated Composites, Journal of Korean Physical Society, Vol.54, S. 1325-1329, 2009

- [KIN80] A.J. Kinloch, The science of adhesion – Part 1: Surface and interfacial aspects, Journal of Materials Science 15, S.2141-2166, 1980
- [KOP14] A. Kopczynska et al., Oberflächenspannung von Kunststoffen, Messmethoden am LKT, Vorlesungsskript Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Universität Erlangen-Nürnberg, 2014
- [LAH11] D. Lahidjanian, Effekte einer Atmosphärendruck-Plasmabehandlung auf luftfahrtspezifische Beschichtungsstrukturen, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2011
- [LAN33] I. Langmuir, The collected works of Irving Langmuir, Surface Phenomena, Vol.9, verschiedene Paper aus den Jahren 1918-1938, Editor C. Guy Suits, General Electric Co.
- [LAU16] G. J. Lauth et al., Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide, Springer Spektrum, 2016
- [LEE91] L. H. Lee, Fundamentals of Adhesion, Springer Science & Business Media, 1991
- [LIC14] C. von Lich, Atmospheric Pressure Plasma-assisted Laser Ablation of Optical Glasses, Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2014
- [LIS93] E. Liston et al., Plasma Surface Modification of Polymers for improved adhesion: a critical review, Journal of Adhesion Science and Technology, Vol.7, S. 1091-1127, 1993
- [LFU16] Landesamt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Zusammensetzung der Luft, [www4.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/18340/](http://www4.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/18340/), 21.11.16
- [LOM05] U. Lommatzsch, Erfolgreicher Einsatz von Plasma-Jets in der Produktion, Zeitschrift Adhäsion 9.05, S.46-50, 2005
- [LÜT01] H. Lüth, Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films, Fifth Edition, Springer Verlag, 2001
- [MEE14] T. Meer, FFS-AD-Plasma Vorbehandlung für das strukturelle Kleben von CFK Flugzeugstrukturen, Deutscher Luft-und Raumfahrtkongress, 2014
- [MET14] N. Metzler, Vorlesung Fertigungsverfahren Faserverbundwerkstoffe, Kap. 4 „Autoklavtechnik (SLI)“, Universität Augsburg, SS 2014
- [MET16a] N. Metzler et al., Vortrag „Plasmaaktivierung von RTM6-Matrixverbundwerkstoffen“, Seminar Plasmen in Industrie und Forschung, SS 2016, Universität Augsburg
- [MET16b] N. Metzler et al., Influence of Plasma activation on surface energy and adhesive properties of RTM6-CFRP, Journal of Materials Science & Surface Engineering, Vol.4 (7), S. 472-482, 2016
- [MEY07] M. Meyer, Herstellung von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffbauteilen mit Hilfe von Mikrowellen, Dissertation, DLR Braunschweig, Institut FA, 2007
- [NEO96] P. Neogi, Diffusion in Polymers, Universität Missouri, Marcel Dekker Inc., 1996
- [PAY99] R.W. Paynter, XPS studies of the aging of plasma-treated polymer surfaces, Journal of Surface and Interface Analysis, Nr.29, S. 56-64, 1999
- [PAJ09] Z. Pajkic, Atmospheric Pressure Microwave Plasma Assisted Coating Processes for Particulate Materials, Dissertation, Universität Bayreuth, 2009
- [PLA04] Patentschrift „Plasma nozzle“, Patent-Nr. 6677550, Fa. Plasmatrete GmbH, <http://www.patentgenius.com/patent/6677550.html>, 11.11.2016
- [PLA11] Plasmatrete GmbH, Vortrag „Commissioning and training for Openair Plasma System FG5001“, 2011
- [PLA16] Plasmatrete GmbH, Dr. Syed S. Asad, Telefonat, Juni 2016
- [PLA14] Plasmatrete GmbH, Bedienerhandbuch, diverse Seiten, 2014
- [PLA13] Plasmatrete GmbH, Vortrag „Openair-Plasma-Technologie – Reinigung und Aktivierung von Oberflächen“, J. Schüßler, 2013
- [RAU10] H. Rauscher et al., Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces, Wiley-VCH Verlag, 2010
- [RED04] M. Redwitz, Charakterisierung des Plasmas nahe der Elektroden für Hochdruckplasmalampen durch spektroskopische Messungen, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2004

- [RIC15] S. Richler, Gezielte Erzeugung mikroskopischer Schädigungsarten von Faserverbundwerkstoffen in Kombination mit Schall-Emissionsanalyse, Dissertation, Universität Augsburg, 2015
- [ROB12] P. Robinson, Failure mechanisms in polymer matrix composites – Criteria, testing and industrial application, Woodhead Publishing, 2012
- [ROS16] M. Roßmeier, Auswahl geeigneter Primer/Haftvermittler für RTM6-Matrixverbundwerkstoffe, Bachelor-Arbeit, Universität Augsburg, 2016
- [SCH98] A. Schütze et al., The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources, Journal Transactions on plasma science, Vol.26, S. 1685-1694, 1998
- [SON77] H. Sonntag, Lehrbuch der Kolloidwissenschaften, VEB Verlag Berlin, 1977
- [SMO13] M. von Smoluchowski, Über Brownsche Molekularbewegung unter Einwirkung äußerer Kräfte und deren Zusammenhang mit der verallgemeinerten Diffusionsgleichung, Göttinger Vorträge über kinetische Theorie der Materie, 1913
- [SPI05] L. Spieß et al., Moderne Röntgenbeugung – Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker, 2. Auflage, Vieweg +Teubner, 2005
- [STR11] U. Stroth, Plasmaphysik - Phänomene-Grundlagen-Anwendungen, Vieweg +Teubner, 2011
- [SWI16] Swiss-composite, Carbon-Fasertabelle, <https://www.swiss-composite.ch/pdf/i-Carbon-Fasertabelle.pdf>, 14.12.2016
- [TOH16] TohoTenax, Produktinformationen Filamentgarn HTS40, <http://www.tohotenax.com/de/produkte/tenax%20ae-kohlenstofffaser/tenax%20ae-filamentgarn/>, 14.12.2016
- [WET13] M. Wetzel et al, Sensitivity of double cantilever beam test to surface contamination and surface pretreatment, , International Journal of Adhesion & Adhesive Nr.46, S. 114-121, 2013
- [WIS16] M. Wischmeier, Plasma Material Interaction, Vorlesungsskript, Universität Augsburg, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Nr.24, S. 42-48, 2016
- [WOL10] R. Wolf, Role of Plasma Surface treatments on Wetting and Adhesion, Journal of engineering, 2010, Volume 2, page 397-402
- [WOL57] K. L. Wolf, Physik und Chemie der Grenzflächen, Band I – Die Phänomene im Allgemeinen, Springer Verlag, 1957
- [WOL12] R. Wolf, Atmospheric Pressure Plasma for Surface Modification, Wiley Verlag, 2012
- [WU72] S. Wu, Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion, The Journal of Adhesion, Vol.5, S.39-55, 1972
- [WU82] S. Wu, Polymer Interface and adhesion, Marcel Dekker Inc. New York, 1982
- [ZAC12] A. Zacchi, Bestimmung der Zündparameter von Laborplasmen bei HF- und Gleichspannungseinkopplung, Vorlesungsskript, Goethe Universität Frankfurt a.M., 2012
- [ZAL11] R.J. Zaldivar et al., Surface Preparation for Adhesive Bonding of Polycyanurate-based Fiber-reinforced Composites using Atmospheric Plasma Treatment, Journal of Applied Polymer Science, Vol.29, S. 921-931, 2011
- [ZAN88] A. Zangwill, Physics at Surfaces, Cambridge University Press, 1988
- [ZEP91] G. Zeppenfeld, Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie, Fachbuchverlag Leipzig, 1991
- [ZIS64] W.A. Zisman, Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution, Journal of Advances in Chemistry, Washington, 1964



## **Abschnitt II**

### **Haftvermittler und Primer**

## Abkürzungen

ADP	Atmosphärendruckplasma
CFK	Kohlenstoff-Faserverstärkter-Kunststoff
DSA25	Drop Shape Analyser 25
OF	Oberfläche
OFE	Oberflächenenergie
OFS	Oberflächenspannung
2k-EP-Klebstoff	Zweikomponenten Epoxidharz-Klebstoff

## 1 Zielsetzung Abschnitt II

Die Einsatzgebiete haftvermittelnder Substanzen sind vielfältig und reichen von der Erhöhung der Alterungsbeständigkeit und Langzeitstabilität geklebter Füge­teile bis hin zur Konservierung zuvor aktivierter Werkstoff-Oberflächen.

Im Vordergrund steht in diesem Abschnitt die Vernetzungsbildung zwischen CFK-Oberflächen mit nachfolgend aufgetragenen Klebschichten. Entscheidend hierbei ist die Ausbildung funktioneller, kovalenter Bindungen, welche einen Anstieg der Verbindungsfestigkeit bewirken und somit eine hohe Haftqualität gewährleisten. Es ist anzumerken, dass die folgenden Kapitel sich ausschließlich auf die Anwendung von RTM6-CFK in Verbindung mit strukturellem 2k-EP-Klebstoff beziehen und sich nur ansatzweise auf andere Epoxidharzwerkstoffe übertragen lassen.

Anhand von zwei flüssigen Haftvermittlern, Saco Sil E® von der Firma Delo Industrie Klebstoffe und Redux 119® von Hexcel Composites, wird die Wirkungsweise dieser Substanzen auf die Oberflächenenergie von plasmaaktivierten und nicht aktivierten CFK-Proben, als auch deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Verklebung betrachtet.

Im Einzelnen werden folgende Aspekte untersucht:

- Die Prozessqualität- und Stabilität von Haftvermittlern hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit und Reproduzierbarkeit des Schichtauftrags (Kap.5.1).
- Die Unterschiede der beiden flüssigen Haftvermittler im Hinblick auf eine Festigkeitssteigerung von CFK-Klebschichten (Kap.5.2).
- Die Wechselwirkungen zwischen einer Plasmaaktivierung als haftvermittelndem Vorbehandlungsschritt, sowie dem zusätzlichem Auftrag von flüssigem Haftvermittler. Dabei werden besonders die Auswirkungen der chemisch-physikalischen Grenzflächenreaktionen zwischen aktiviertem CFK – Primer – Klebschicht erklärt (Kap.5.3).

Dieses soll Aufschluss darüber geben, ob eines der beiden Verfahren für sich oder aber die Kombination von Plasma mit flüssigem Haftvermittler prädestiniert ist, um die maximale Haftfestigkeit einer strukturellen Verklebung zu erreichen.

## 2 Prinzip Haftung und Haftfestigkeit

Die Ursachen für eine erfolgreiche und langzeitbeständige Haftung zwischen verschiedenen Fügepartnern sind trotz jahrzehntelanger Forschungen in dem Gebiet noch nicht vollständig erklärbar. Auch der Begriff der Haftfestigkeit lässt eine große Bandbreite an Interpretationen zu. Daher gibt das folgende Kapitel einen Einblick in die gängigsten Theorien und Erklärungsmöglichkeiten. In diesem Abschnitt II wird ausschließlich auf den übergeordneten Begriff der Haftung und deren Festigkeit eingegangen. Die Begriffe der Adhäsion und Kohäsion werden im Abschnitt III ausführlich diskutiert. Einen allgemeinen Überblick über die Zusammenhänge zwischen Oberflächenbehandlungsmethoden und Haftung liefert Abbildung II, S. 185.

*C. Bischof* erklärt die Grundlage der Haftung anhand von chemischen und physikalischen Oberflächenzuständen der Fügepartner, sowie der von ihnen ausgehenden Wechselwirkungen. Das bedeutet, Oberflächenelemente und/oder Moleküle, die in einem energiereichen Zustand vorliegen, können Moleküle aus angrenzenden Gas- oder Flüssigphasen anziehen und diese durch Chemi- oder Physisorption an sich binden [BIS93]. Auch [MUT12] definiert die Haftung als Summe aller Wechselwirkungen. Dabei sind diese Vorgänge nicht nur auf die oberste Moleküllage beschränkt, sondern können in mehreren Atom- und Molekülschichten des Festkörpers wirksam werden [FOW64], [HEN91], [DÖR94], [BOR13]. Alle vorhandenen Wechselwirkungen treten stets im Grenzflächenbereich der Fügepartner auf. Dieses besagt auch die für den Begriff der Haftung existierende Definition: Eine an Phasengrenzen aus zwischenmolekularen Wechselwirkungen resultierende Erscheinung, die als Maß für den Widerstand gegenüber einer trennenden Beanspruchung eines Verbundes auftritt [BIS93], [MÜL09], [RAS12].

Oftmals wird die Bezeichnung Haftung mit dem Begriff der Adhäsion gleichgesetzt, welches aber eine unvollständige Auslegung bedeutet, da die Adhäsion eine Energie pro Fläche und die Haftfestigkeit eine Kraft pro Fläche darstellt [MÜL09]. Zu der als Adhäsion bezeichneten Wirkung von Anziehungskräften an der Grenzfläche zwischen unterschiedlichen Phasen [HAB09], [MÜL09], [BRO12], müssen auch die dreidimensional wirkenden Kräfte der einzelnen Phasen mit einbezogen werden [BIS93], welche als Kohäsionskräfte die innere Materialfestigkeit wiedergeben. *H. Sonntag* beschreibt für die Bedingung einer guten Haftfestigkeit eine ausreichend hohe Kohäsionsfestigkeit beider Fügepartner. Des Weiteren sollte die Adhäsionsfestigkeit in der Größenordnung der Kohäsionsfestigkeit des schwächsten Fügepartners liegen, da bei höherer Adhäsion trotzdem die innere Materialfestigkeit für das Verhalten beim Bruch verantwortlich ist [SON77]. Zusätzlich zu Adhäsion und Kohäsion wird die Haftfestigkeit von der vorangegangenen Benetzbarkeit der Fügepartner und deren Oberflächen- und Grenzflächenenergien bestimmt [BRU57]. Nur bei ähnlichen Werten für Oberflächenspannung- und Energie kann eine vollständige Benetzung die nachfolgende Adhäsionsfestigkeit positiv beeinflussen [DYC72], [WU72].

Dass die Adhäsion nicht direkt mit der Haftkraft in Bezug gesetzt werden kann, begründet *M. Rasche* anhand der multiaxial wirkenden Kräfte, welche nicht alleine durch die Adhäsionskräfte dargestellt werden können [RAS12]. Vielmehr lassen sich diese als eine Art Verbundfestigkeit beschreiben [RAS90], [BIS93], [RAS12]. Die Verbundfestigkeit, auch als Haftfestigkeit bezeichnet, lässt sich errechnen, indem die maximal gemessene Bruchkraft durch die geometrische Haftfläche der Verbindung dividiert wird [RAS12].

Einen weiteren nicht zu vernachlässigenden Aspekt für eine hohe Haftfestigkeit, stellt die Anzahl der Kontaktstellen zwischen den Verbundpartnern dar. Werden zwei Fügepartner miteinander in Kontakt gebracht, bestimmt die Oberflächenrauigkeit und die Kapillarität der Oberfläche die Qualität der Haftung [BRU57], [SON77]. Ist auf Grund der Oberflächenbeschaffenheit eine große Anzahl an Kontaktstellen gegeben, treten Adhäsionskräfte und Kohäsionskräfte der Fügepartner miteinander in Wechselwirkung. Dieses wird in Abb. 68 ersichtlich. Durch Druckerzeugung bei der Kontaktherstellung können die Kontaktstellen vermehrt und auftretende Kapillareffekte unterstützt werden [SON77]. Neben der Kapillarität führt *N.A. de Bruyne* noch weitere, die Haftfestigkeit beeinflussende Parameter an. Dazu gehören unter anderem das Molekularge-



wicht, die Viskosität, die Fließgrenze und die Feuchtigkeitsaufnahme der Verbundpartner. Letztendlich bestimmen auch auftretende Diffusionsprozesse in und durch Grenzflächen sowie in das Materialinnere hinein, die Haftfestigkeit der Verbindung [BRU57].

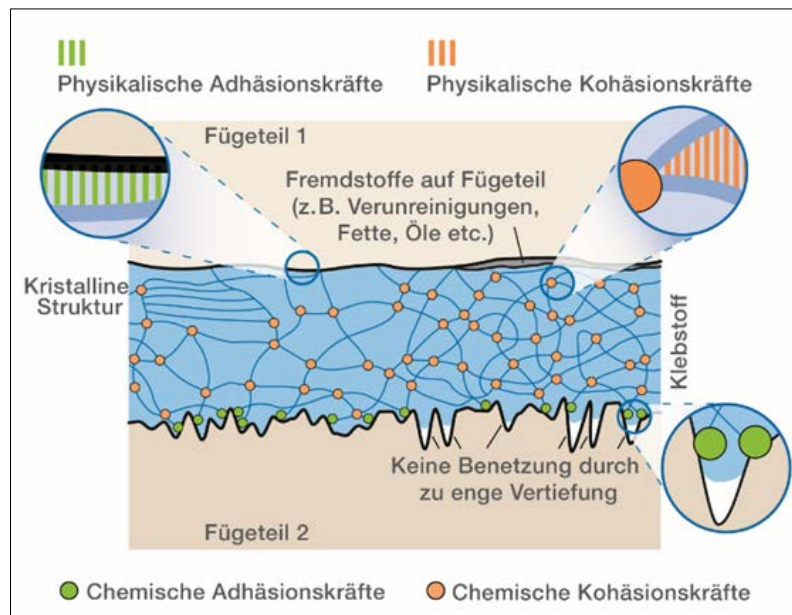


Abb. 68 Adhäsion und Kohäsion als Grundlage der Haftfestigkeit [DEL15a]

### 3 Haftvermittler

Haftvermittler gehören zu der Gruppe der Kupplungsreagenzien „Adhesion promoters“, welche die Ausbildung von zwischenmolekularen Kräften zwischen verschiedenen Fügepartnern ermöglichen oder verstärken sollen [HAB09]. Ihre Aufgabe besteht darin, eine chemische Brücke in Form einer chemisorptiven Bindung zwischen den Grenzflächen beider Verbindungspartner aufzubauen [STE66], [KIE96], [NOL02]. Dafür verfügt der Haftvermittler über zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen, die jeweils eine Affinität zu polaren bzw. unpolaren Bestandteilen aufweisen [BOR13]. Der Mechanismus der Bifunktionalität wird in Kap. 3.1 erläutert. Diese grenzflächenaktiven Substanzen werden neben der Erhöhung der Verbindungsfestigkeit durch Vernetzungsbildung [KIN80] auch für folgende Zwecke genutzt:

- Sicherung der Langzeitbeständigkeit von Verklebungen [KIE96]
- Verbesserung des Alterungsverhaltens in feuchter Atmosphäre [KIN80], [DOW09], [HAB09], [RAS12]
- Korrosionsschutz bei metallischen Werkstoffen [NOL02], [MÜL15]

Zusammengefasst erfüllen sie also zwei Hauptfunktionen, erstens als Funktionalisierungs-Promotor sowie zweitens als Barriere-Initiator in Verbindung mit anderen Materialien [ABE11]. Haftvermittler können entweder dem Klebstoff beigemischt werden, welches als „in-prime-Technik“ bezeichnet wird oder über das Aufsprühen von wenigen Monolagen auf eine Substrat-Oberfläche aufgebracht werden („pre-prime-Technik“) [KIE96]. Als internes Additiv sollte die Dosierung maximal 1-2 % betragen [ABE11], [RAS12], bei externem Auftrag reicht eine Konzentration von 0,1-5 % [KIE96], in einem 40-95 % Lösungsmittel aus [RAS12]. Besonders wichtig für die uneingeschränkte Wirkungsweise des Haftvermittlers ist bei externem Auftrag das Einhalten weniger Monolagen (max. 10 µm) [STE66], [NOL02] da ansonsten die gegenteilige Wirkung hervorgerufen wird und der Haftvermittler als adhäsionsbehindernde Schicht agiert [KIE96], [ABE11].

In der Literatur werden Haftvermittler und Primer häufig im gleichen Zusammenhang erwähnt, obwohl sie sich in ihrer chemischen Reaktionsweise deutlich unterscheiden. Haftvermittler weisen eine charakteristische Bifunktionalität im Molekülaufbau auf, welche keine intramolekularen Reaktionen der einzelnen Monomere hervorruft. Als Primer bezeichnete Substanzen (Kap. 4) bewirken dagegen Vernetzungsreaktionen auf intramolekularer Ebene als auch zwischen ihren eigenen Molekülen mit denen der Substrat-Oberfläche [HAB09], [RAS12]. Die wichtigsten Vertreter der haftvermittelnden Substanzen sind die Silane, auf die in Kap. 3.1-3.3 eingegangen wird. Des Weiteren eignen sich für polymere Werkstoffe verschiedenste Isocyanate sowie Maleinsäure-Anhydrid-Verbindungen [MET06], [NEI14], [MEI16]. Primer kommen wegen ihrer Toxizität und geringen Umweltverträglichkeit der enthaltenen Chrom-Säure-Bestandteile heutzutage nur noch selten zum Einsatz [HAB09]. Stellvertreter für diese Reagenzien sind unter anderem die Cyan-Dimethacrylate [ABE11], sowie Lösungen aus Ketonen mit Epoxidharz-Beimischungen (Kap.4).

#### 3.1 Wirkmechanismus

Auf Grund der bifunktionalen Molekülstruktur der Silane verfügen diese Verbindungen über eine organofunktionelle Gruppe (**R**) auf einer Seite des Silizium-Moleküls, sowie drei hydrolysierbare Gruppe (**OR'**) auf der anderen Seite (Abb. 69). Die organofunktionelle (R) Gruppe ist über eine Kohlenstoffkette fest an das Silizium gebunden und übernimmt die klassische Haftfunktion zum Polymer [KIE96], [WAK13], [UCT14]. Diese Gruppe kann entsprechend ihres Einsatzzwecks aus Amino-, Epoxy- oder Hydroxylgruppen bestehen [HAB09], [MON16]. Die anderen drei Gruppen binden über ein Abstandsmolekül, dem sogenannten Spacer, an der anderen Seite an einen organischen oder anorganischen Fügepartner an [DOW09], [BUR12], [WAK13]. Da die hydrolysierbaren Gruppen überwiegend aus Alkoxygruppen bestehen [STE66] (z.B. Ethoxy, Methoxy oder Acetoxy) kommt die Bezeichnung Trialkoxysilane zustande [MÜL09].

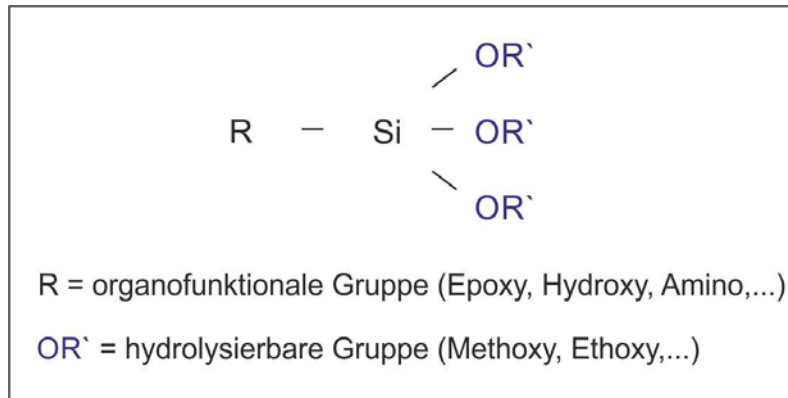


Abb. 69 Allgemeiner Aufbau der Silan- Haftvermittler

Der Anbindeprozess zum organischen/anorganischen Substrat erfolgt über zwei Reaktionsschritte:

### 1. Hydrolyse

Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit reagieren die Alkoxygruppen über die Hydrolyse zu reaktiven Silanolgruppen [ABE11], [MÜL15] (Abb. 70, [1]) welche entweder direkt mit dem Substrat reagieren [WAK13] oder durch Selbstkondensation ein Netzwerk aus Siloxan-Molekülen bilden [DOW09], [NEI14]. Dadurch entstehen stark polare Verbindungen, die viele Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können [KIE96] (dargestellt in [3]). Die Hydrolyse wird stets vor dem Einbringen/Auftragen des Haftvermittlers eingeleitet [UCT14].

### 2. Kondensation

Kommt es zu Reaktionen von Silanolgruppen mit funktionellen Gruppen (meist Hydroxylgruppen) des organischen/anorganischen Substrats, entstehen im Zuge einer Kondensationsreaktion kovalente Bindungen mit dem Substrat [HAB09], [ABE11], [MÜL15], (dargestellt in [2], [3]). Dieser Prozess erfolgt während des Trocknungsvorgangs des Haftvermittlers unter weiterer Ausscheidung von Wasser [MON16].

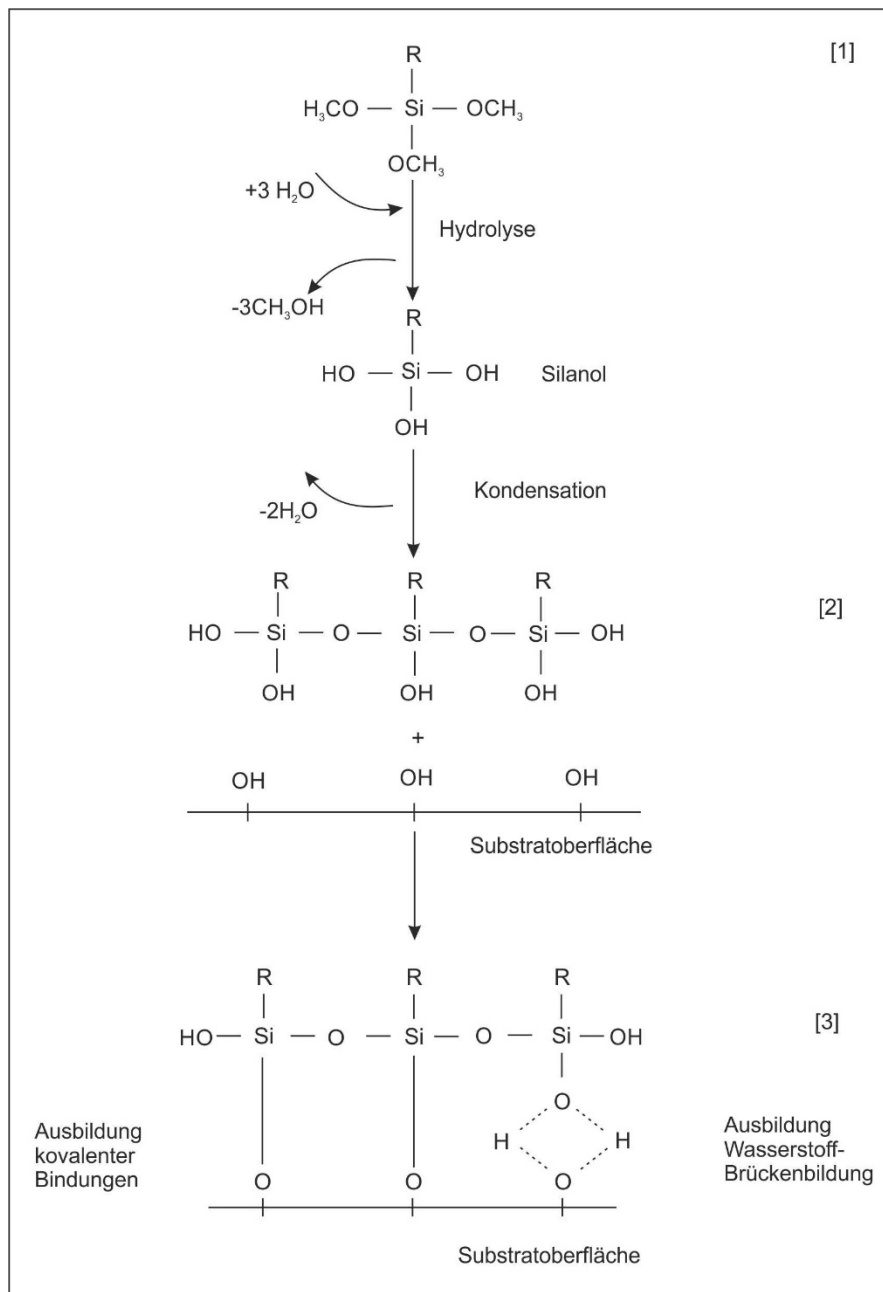


Abb. 70 Entstehung von kovalenten Bindungen über Hydrolyse und Kondensation, angelehnt an [MON16]

### 3.2 Vor- und Nachteile

Neben den in Kap. 3 erwähnten allgemeinen Einsatzbereichen der Haftvermittler, wurde in 3.1 aufgezeigt, dass sie sich neben der Ausbildung von stabilen kovalenten Bindungen auch durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen auszeichnen. Dadurch bedingt, kommt es zu einer Verbesserung der Verbindungsfestigkeit. Weitere Gründe, die für den Einsatz der Kupplungsreagenzien sprechen sind u.a. die Möglichkeiten des gezielten Funktionalisierungseffekts und das Vorhandensein von Interdiffusionsprozessen.

Die Auswahl eines Haftvermittlers erfolgt in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Verbindungspartner. Die organofunktionelle Gruppe als auch die hydrolysierbare Gruppen können individuell angepasst werden [KIE96], [NOL02]. Für die Haftung an einem Epoxidharz-Werkstoff kann eine Epoxy-Gruppe eingesetzt werden, welche die gleiche chemische Reaktivität aufweist wie der Verbindungspartner [STE66]. Somit lassen sich maximal mögliche Verbindungseigenschaften realisieren [ABE11]. Sind Grundwerkstoff und Kupplungsreagenz von gleicher chemischer Struktur, finden an den Grenzflächen Mischvorgänge

statt, wodurch sich die Grenzfläche zwischen beiden Reaktionspartnern vergrößert [BRO00], [ABE11]. Diffusionsprozesse können daher bis in das Materialinnere reichen [DOW09] um dort die Vernetzungsbildung zu erhöhen.

Weiterhin nennen einige Literaturstellen als Vorteil der Haftvermittler den Effekt der verbesserten Wasserbeständigkeit an der Grenzfläche zwischen Haftvermittler und Verbindungspartner [COM05], [RAS12]. Dieser erfolgt durch ablaufende Hydrolysevorgänge in den Haftvermittlerschichten [RAS12] und bringt stark hydrophobe Polymere hervor, die das Eindringen von Wasser in die Kleb- oder Verbindungsfuge erschweren [HAB09].

Andererseits sind auch einige Nachteile der Haftvermittler bekannt, die für das Versagen einer Klebverbindung verantwortlich sein können. Ist zum Beispiel die Anzahl der haftvermittelnden Moleküle sehr gering oder die Länge der Kettenmoleküle nicht ausreichend, kommt es zu Kettenbrüchen oder einem Herausziehen der gesamten Kette aus dem Materialinneren [BRO00]. Daraus resultieren Deformationen, die die Grenzfläche schädigen [BRO00]. Sind zu viele Haftvermittlermoleküle in der Interphase vorhanden, bilden sie dichte Packungen aus und erschweren oder unterbinden die Interaktion mit anderen Molekülen des Fügepartnerinneren. Die Folgen sind ebenfalls Kettenbrüche oder Kettenauszug [BRO00], [ABE11]. Werden Kupplungsreagenzien über die „in-prime-Technik“ dem Klebstoff zudosiert, können die stattfindenden Diffusionsvorgänge auch den positiven Effekt der Interdiffusion umkehren und unkontrollierbar werden [ABE11], [RAS12]. Zu starke Diffusion bewirkt eine Versprödung der Grenzschicht durch vermehrte, nicht abbrechende Vernetzungsbildung [ABE09]. Des Weiteren können unerwünschte Diffusionsprozesse durch die gesamte Materialdicke beobachtet werden [ABE09]. Die Intensität der Diffusion ist abhängig vom thermodynamischen Gleichgewicht und von der chemischen Zusammensetzung des Fügepartners. Oftmals kann sie nur über eine Veränderung des Molekulargewichts des Reaktionspartners, also durch vollständige Aushärtung beendet werden [ABE09], [ABE11].

M. Abel konnte in ihren Untersuchungen herausfinden, dass Silan-Moleküle mit sich selbst und auch mit weiteren siliziumhaltigen Substanzen reagieren und ein Netzwerk ausbilden können [ABE09]. Das bedeutet, Klebstoffe, die siliziumbasierte Füllstoffe enthalten, können unvorhersehbare und nicht nachvollziehbare Wechselwirkungen an Grenzflächen sowie im Materialinneren von Klebstoffen bzw. Fügepartnern mit sich bringen.

### 3.3 DELO - SACO SIL E®

Bei dem eingesetzten Haftvermittler der Firma DELO Industrie Klebstoffe handelt es sich um ein [3-(2,3-Epoxypropoxy)propyl]trimethoxysilan zu < 2,5 %, gelöst in Ethanol zu annähernd 50-100 % [DEL16]. Der Haftvermittler ist bei Raumtemperatur flüssig und reagiert in Verbindung mit Wasser zu [3-(2,3-dihydroxypropoxy)propyl]silantriol und Methan [DOW12]. Die Propylgruppe übernimmt die Funktion des Spacers (Abstandhalter) zwischen dem Silan und den hydrolysierbaren Gruppen [NOL02], [MON16]. Das vorliegende Silan-Molekül reagiert, indem seine organofunktionelle Gruppe mit einer funktionellen Gruppe des Fügepartners eine kovalente Bindung ausbildet [WAK13], [UCT14].

Die Verarbeitung des Haftvermittlers erfolgt über das „pre-prime-Verfahren“, das Aufpinseln oder Aufsprühen auf die zuvor gereinigte Bauteiloberfläche. Die Ablüftungszeit von mindestens 5 Minuten muss dringend eingehalten werden, da in dieser Zeit die Hydrolyse zu reaktiven Silanolgruppen [UCT14] erfolgt (Abb. 70). Nach der vollständigen Ablüftung des Lösungsmittels kann der Klebstoffauftrag erfolgen. Der Zeitraum zwischen Haftvermittler- und Klebstoffauftrag sollte nicht länger als acht Stunden betragen [DEL12].

## 4 Primer

Primer sind chemisch reaktive Systeme, die durch Vernetzungsreaktionen an Füge-teiloberflächen dünne, haftungsfördernde Polymerschichten ausbilden können [MÜL15]. Meist bestehen diese aus stark verdünnten Polymerlösungen mit darin gelösten Klebstoffbestandteilen. Ihre chemische Struktur ähnelt häufig dem anschließend verwendeten Klebstoff, um die Widerstandfähigkeit der Fügung gezielt zu beeinflussen [BRO12]. Durch ihre geringe Viskosität verbessern sie die Benetzbarkeit des Fügepartners [NOL02] und unterstützen die Beseitigung von oberflächlichen Verunreinigungen [BRO12]. Das Einsatzgebiet reicht von der Konservierung vorbehandelter oder aktivierter Oberflächen bis hin zur Verbesserung von Verklebbarkeit und Alterungsbeständigkeit, sowie dem Korrosionsschutz von Füge-teiloberflächen [BAL04], [HAB09], [MÜL15]. Als Konservierungsmittel ermöglicht der Primer eine Stabilisierung der Oberflächenbehandlung über einen Zeitraum von bis zu drei Wochen ohne eine Beeinträchtigung der Adhäsionsqualität [BRO12]. Bei der Verwendung als haftungsfördernde Substanz kann der ausgehärtete Primer mit dem nachfolgend aufgetragenen Klebstoff eine gemeinsame Polymerstruktur ausbilden und dadurch zur Erhöhung der mechanischen Verbindungseigenschaften beitragen [HAB09], [ROS16]. Wie auch bei den Haftvermittlern bereits erwähnt, muss der Primerauftrag in sehr dünnen Schichten erfolgen (maximal 10 µm) [KIE96], [NOL02], da größere Auftragsmengen zu einer Reduzierung der Haftfestigkeit führen [HAB09]. Die Art der Auftrag ist abhängig von der Losgröße und der Bauteilgeometrie und kann über Tauch-, Walz- oder Sprühverfahren erfolgen [ROS16]. Primer werden überwiegend bei der Verarbeitung von metallischen Werkstoffen eingesetzt. Im Flugzeugbau dienen sie u.a. als Konservierungsmittel für aktivierte Aluminiumbleche, die anschließend in einem Klebprozess gefügt werden sollen [RAS12], [MON16].

Das Wirkprinzip eines Primers beruht auf der Wechselwirkung der funktionellen Gruppen des Primers mit denen der Werkstoffoberfläche. Es kommt zu Veränderungen der Oberflächenpolarität, woraus eine modifizierte Oberflächenstruktur mit veränderten Adhäsionseigenschaften resultiert [BUR12].

### 4.1 Vor- und Nachteile

Ein Aspekt, der für den Einsatz von Primern spricht, ist die Abstimmung der Zusammensetzung mit der des nachfolgend applizierten Klebstoffs. Zusätzlich zu den oben genannten Einsatzbereichen kann neben der Korrosionsbeständigkeit auch ein Schutz vor chemisch- und physikalischen Umwelteinflüssen der behandelten Werkstoffoberfläche erreicht werden [HAB09]. Die geringe Viskosität ermöglicht eine gleichmäßige Verteilung des Primers in feinsten Strukturen und Kapillaritäten [RAS12].

Nachteilig auf die Qualität der Wechselwirkung mit den funktionellen Gruppen der Werkstoffoberfläche kann sich eine geringe Mischbarkeit der Primer-Bestandteile mit dem Klebstoff auswirken. Die verminderte Mischbarkeit bringt eine Abnahme der Größe der Grenzfläche mit sich, welches zu erschwerten Wechselwirkungsvorgängen und schlechten Haftungsbedingungen führt [BRO00], [BUR12]. Des Weiteren gestaltet sich die Auftragung der Primer als kompliziert, da das Aufbringen von dickeren Schichten (>10 µm) [STR05] durch deren geringere Eigenfestigkeit und hohe Eigenspannung die Adhäsionsqualität reduziert [HAB09], [RAS12]. Außerdem erfordert der Primer-Auftrag eine vorhergehende, sorgfältige Oberflächenreinigung, die bei mangelhafter Qualität die Entstehung von „weak boundary layers“, den Schichten mit geringer Haftfestigkeit (Abschnitt III, Kap. 2.2) begünstigt [BRE05].

## 4.2 Redux® 119

Der Primer Redux® 119 von der Firma Hexcel Composites wurde ursprünglich für die Konservierung und Haftungssteigerung von aktivierten Metalllegierungen und deren anschließenden Verklebungen entwickelt [HEX16]. Nach der Applikation auf die Oberfläche und dem Verdunstungsvorgang des Lösungsmittels, verbleibt der Primer dort in Form einer dünnen Epoxidharzschicht und geht mit dem nachfolgend aufgetragenen Klebstoff eine Wechselwirkung ein. Ob dieser Effekt auch für den Einsatz auf epoxidbasierten Faserverbundwerkstoffen genutzt werden kann, wird in Kap. 5 erläutert. Redux® 119 besteht aus einem Epoxidharz (1-10 %), welches in einem Gemisch aus Cyclohexanon (20-40 %) und Butanon (10-40 %) gelöst ist. Auf Grund der hohen Gesundheitsschädlichkeit dieser zur Gruppe der Ketone gehörenden Lösungsmittel und deren Fähigkeit zur Bildung von entzündlichen Luft-Gas-Gemischen, hat sich die Anzahl der Anwendungen in der Industrie deutlich reduziert.

Der Auftrag des Primers erfolgt ebenso wie bei „pre-prime“-Haftvermittlern über einen Sprühauftrag mittels Pistole oder Sprühflasche [BRO12]. Nach dem Auftragen muss der Primer eine Stunde bei Raumtemperatur bzw. 30 Minuten bei 70°C aushärten und kann anschließend mit dem Fügepartner verklebt werden [HEX16].

## 5 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Ziel der beschriebenen Untersuchungen ist die Überprüfung der Eignung von Haftvermittlern und Primern für die Anwendung auf kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff. Dabei wird der Einfluss von haftvermittelnden Substanzen auf die Oberflächenenergie des RTM6-CFK als auch auf die Haftfestigkeit von verklebten Probekörpern betrachtet. Es werden Versuche durchgeführt, die einerseits die Kombination Haftvermittler/Primer plus Klebstoff bewerten und andererseits diese Kombination zuzüglich einer vorherigen Plasmaaktivierung der Prüfkörper gegenüberstellen. Somit soll die Wirksamkeit und die Relevanz der verschiedenen Vorbehandlungsverfahren ermittelt werden. Die Oberflächenenergie liefert dabei Informationen über die Benetzbarkeit durch Haftvermittler/Primer, die Zugscherfestigkeit spiegelt die mechanischen Eigenschaften wie Verbundfestigkeit bzw. Nachgiebigkeit der Verbindungspartner wieder.

Die Prüfkörper bestehen aus RTM6-CFK-Material, welches über die Vakuuminfusion gefertigt und anschließend zugesägt wurde (Abschnitt I, Kap. 2.2). Der verwendete Klebstoff ist ein kalthärtender struktureller Epoxidharzklebstoff der Firma Delo mit der Bezeichnung AD895. Für die Untersuchungen der Oberflächenenergie wird eine Prüfkörpergeometrie von 75x25x20 mm (LxBxH) gewählt, die Zugscherproben werden nach DIN 1465 gefertigt. Primer als auch Haftvermittler werden mit Hilfe einer Labor-Sprühflasche aufgetragen.

Eine Versuchsmatrix (Abb. 74) gibt einen Überblick über die durchgeführten Zugscherprüfungen.

### 5.1 Oberflächenenergie von Primer und Haftvermittler

In Abschnitt I, Kap. 6. wurden bereits die Oberflächenenergien des unbehandelten und des plasmabehandelten Materials ermittelt. Unbehandelt steht hier für den ungeschliffenen, mit Druckluft gereinigten Zustand der rauen Abreißgewebeseite. Für jede Variation wurden 6 Prüfkörper mit 8 Tropfen pro Prüfflüssigkeit untersucht.

Die Messung mittels Kontaktwinkelmessgerät ergab für die unbehandelte Probe eine Oberflächenenergie von 50,19 mN/m mit einem polaren Anteil von 3,46 mN/m und einem dispersen Anteil von 46,73 mN/m (Referenz, Abschnitt I, Kap.5.1). Neben der Darstellung des Einfluss der Plasmaaktivierung auf die Ausbildung des polaren/dispersen Anteils des CFK, zeigt Abb. 71 die entsprechenden Werte für die mit Primer behandelten Proben.

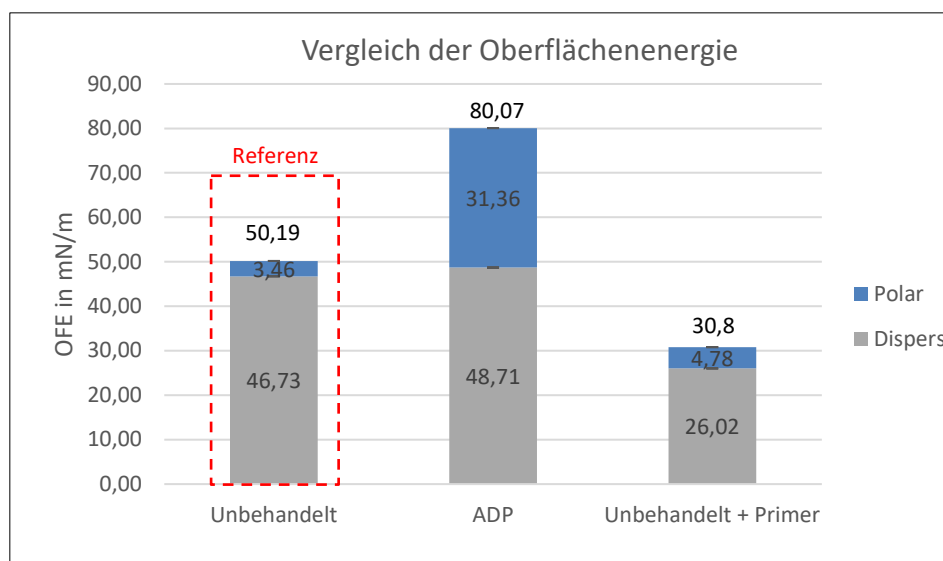


Abb. 71 Vergleich der OFE verschiedener Proben

Nach dem Auftrag des Primers Redux 119 sinkt die OFE des CFK mit 30,8 mN/m weit unter den Wert der Referenzprobe. Der polare Anteil konnte jedoch von 3,46 auf 4,78 mN/m erhöht werden. Der Primerauftrag



bewirkt somit eine Reduzierung der adhäsiven Eigenschaften der CFK-Oberfläche. Eine Ursache wird in der ungleichmäßigen Verteilung des Primers auf der Oberfläche liegen. Durch das verwendete Abreißgewebe entsteht eine Oberfläche von 50 µm Rauheit, welche das Hineinfließen des niedrigviskosen Primers ( $\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3$ ) in die Rautiefen und Kapillaren begünstigt. Diese „Primer-Ansammlungen“ können im Nachhinein nicht mehr entfernt werden und härten in diesem Zustand aus. Ein Beispiel für die unzureichende und ungleichmäßige Benetzung der Oberfläche zeigt Abb. 72.

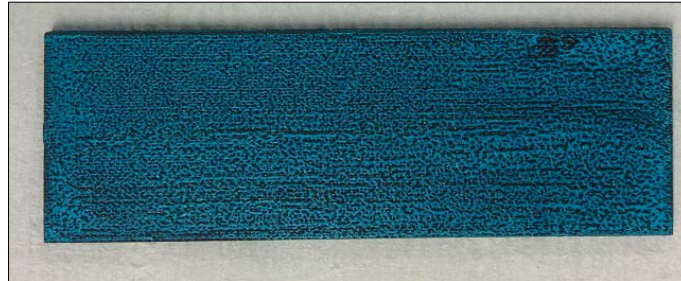


Abb. 72 Ungleichmäßige Verteilung Redux 119 auf CFK

Des Weiteren lässt sich die schlechte Benetzbarkeit durch den Primer anhand seiner hohen Oberflächenspannung (OFS) erklären. Mit Hilfe der Messmethode des hängenden Tropfens der DSA25-Software konnte eine durchschnittliche Oberflächenspannung (OFS) des Primers von 120,86 mN/m ermittelt werden. Für eine ausreichend gute Benetzbarkeit einer Oberfläche durch die benetzende Flüssigkeit muss die zu benetzende Oberfläche eine höhere Oberflächenenergie aufweisen als die OFS der benetzenden Flüssigkeit. Dieser Zusammenhang wurde bereits in Abschnitt I, Kap. 4.3.2 erläutert. Da die OFE des CFK jedoch nur einen Wert von 50,19 mN/m aufweist, kann keine Benetzung durch den Primer erfolgen. Ursprünglich wurde der Primer für den Einsatz auf Aluminiumlegierungen entwickelt, welche über eine OFE von 1200 mN/m verfügen [VIT98] und daher eine gleichmäßige Benetzung gewährleisten. Die Messung der OFE des mit Primer versehenen CFK gestaltete sich durch die fehlende Beständigkeit des Primers gegen die unpolare Messflüssigkeit Diiodmethan als kompliziert, da das Diiodmethan nach wenigen Sekunden bereits die Primerschicht anlöst und die resultierenden Kontaktwinkel veränderte. Außerdem erschwerte die Ausbildung von asymmetrischen Tropfenformen des Primers die Durchführung der Messung. Die Oberflächen-Topographie in Abb. 73 verdeutlicht die Problematik des Benetzungsvorgangs. Redux 119 benetzt die CFK-Oberfläche nur teilweise, wohingegen einige Bereiche frei von Primer sind. Die benetzten Bereiche zeigen die bei der Messung auffällig gewordene asymmetrische Tropfenform. Sichtbare Bläschen in den Primerschichten deuten auf nicht vollständig verdunstetes Lösungsmittel hin, welches auf Grund der hohen Schichtdicken im Inneren des Primers eingeschlossen ist. Eine Schichtdickenmessung war aufgrund der ausgeprägten Inhomogenität nicht möglich.

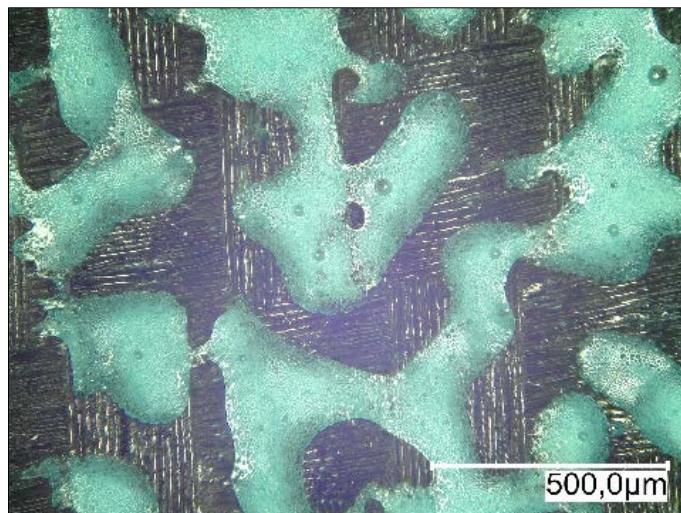


Abb. 73 Redux 119 auf CFK, Keyence-Mikroskop-Abbildung, 250fache Vergrößerung

Wie die Bläschenbildung in der Primerschicht als auch die reduzierte OFE des CFK die Adhäsionsqualität und die Haftfestigkeit beeinflussen, wird in Kap. 5.2 erörtert.

Ergänzend zu den Oberflächenenergie-Messungen von Primer und unbehandeltem CFK wurden sechs Probekörper vor der Primerbehandlung mit Plasma aktiviert, um die Wechselwirkung der Vorbehandlung sichtbar zu machen. Aus den Messungen ergab sich eine durchschnittliche OFE von 49,34 mN/m, welches zwar im Vergleich zu dem mit Primer behandelten CFK einen Anstieg der OFE um 60,2 % darstellt, aber noch unterhalb des Referenzwertes von 50,19 mN/m liegt. Die doppelte Vorbehandlung erreicht also gerade den Wert des unbehandelten Materials. Auf Grund dieser Tatsache wird die Oberflächenenergie-Untersuchung des Primers auf CFK nicht weiter vertieft.

Die Messung der Oberflächenenergie des Haftvermittlers Saco Sil E ergab einen Wert von 22,54 mN/m. Diese Messung wurde nur der Vollständigkeit halber durchgeführt, da die funktionellen endständigen Gruppen zunächst mit den Komponenten des Klebstoffes im Rahmen der Hydrolyse reagieren müssen, um die tatsächliche Oberflächenspannung des Haftvermittlers aufzuweisen. Des Weiteren gestaltete sich die Messung als kompliziert, da sich die Tropfenformen auf Grund der speziellen Polarität des Lösungsmittels Ethanol asymmetrisch ausbildeten. Saco Sil E besteht annähernd zu 50-100 % aus Ethanol, das aus einem hydrophilen als auch einem hydrophoben Molekülteil zusammengesetzt ist. Die enthaltene Hydroxylgruppe, als hydrophiler Bestandteil, ist über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Kohlenwasserstoffatomen und einer daran gebundenen Alkylgruppe verbunden. Letztere ist für die wasserabweisenden Eigenschaften bekannt [BLU17]. Bedingt durch diesen molekularen Aufbau ist die Messung der OFE nur eingeschränkt möglich. Reines Ethanol weist eine OFE von 22,1 mN/m auf [KOP14].

## 5.2 Zugscherfestigkeit

Die Zugscherfestigkeiten liefern Informationen über die Eignung der haftvermittelnden Substanzen in Verbindung mit dem strukturellen Klebstoff AD895 und dem ADP-aktivierten bzw. nicht aktivierten CFK-Material. Abb. 74 zeigt die jeweilige Probenkonfiguration, wobei Versuch 1 als Referenz dient. Pro Konfiguration wurde der Mittelwert aus zehn Prüfkörpern bestimmt. Die Schichtdicke von 200 µm wurde mittels zweier Distanzdrähte aus Edelstahl sichergestellt.

	Versuch 1 Referenz	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5	Versuch 6
Klebstoff	AD895	AD895	AD895	AD895	AD895	AD895
Vorbehandlung	-	ADP 1 m/min 5 mm	-	ADP 1 m/min 5 mm	-	ADP 1 m/min 5 mm
Primer	-	-	-	-	Redux 119	Redux 119
Haftvermittler	-	-	Saco Sil E	Saco Sil E	-	-
Klebschicht- dicke	200 µm	200 µm	200 µm	200 µm	200 µm	200 µm
Probenanzahl	10	10	10	10	10	10

Abb. 74 Versuchsmatrix der Zugscherprüfungen

Die Referenzproben, unbehandeltes RTM6-CFK, ergaben eine Zugscherfestigkeit von 12,69 MPa bei einer Standardabweichung von 2,41 MPa. Auffällig war das adhäsive Versagen aller zehn Prüfkörper, d.h. die Grenzfläche zwischen CFK und Klebstoff stellte stets den schwächsten Bereich dar.

Die verhältnismäßig niedrige Scherfestigkeit des AD895 ist zurückzuführen auf die geringe Oberflächenenergie des CFK und auf mögliche Verunreinigungen im Grenzschichtbereich. Der Hersteller gibt eine Zugscherfestigkeit von 19 MPa bei Al/Al-Verklebungen an [DEL15b]. Bei Versuch 2 konnte durch eine ADP-Behandlung mit den in Abschnitt I, Kap. 5 beschriebenen Parametern, die Scherfestigkeit verklebter Proben um 77 % auf 22,41 MPa gesteigert werden. Durch die Plasmaaktivierung ließ sich zudem die Standardabweichung der Prüfkörper reduzieren, welches auf eine Verbesserung der Oberflächenhomogenität hindeutet. Rückstände des Abreißgewebes und darin enthaltene Additive werden mittels Plasmabehandlung entfernt. Außerdem bewirkt eine leichte Oberflächenabtragung, wie sie bereits in Abschnitt I, Kap. 5.4.1 erwähnt wurde, durch ein näheres Zusammenbringen der Fügepartner eine höhere Anzahl an Kontaktstellen. Dieses wirkt sich vorteilhaft auf die mechanische Adhäsion (Abschnitt III, Kap. 2.2) aus. Die ADP behandelten Prüfkörper versagten überwiegend in einem reinen Fügeteilbruch. Einige Proben wiesen eine Kombination aus Fügeteil- und Kohäsionsbruch auf. Das bedeutet, die Grenzfläche zwischen CFK und Klebstoff stellte hier nicht den schwächsten Bereich dar, sondern dieser war direkt im CFK-Material bzw. in der Klebschicht zu finden. Die jeweiligen Bruchbilder sind unter den Zugscherfestigkeitswerten der verschiedenen Probenkonfigurationen angeordnet (Abb. 75).

Im nächsten Versuch (Nr. 3) sollte die haftvermittelnde Wirkung des Saco Sil E überprüft werden. Die durchschnittliche Scherfestigkeit betrug 13,66 MPa, dies entspricht einer minimalen Steigerung gegenüber den Referenzproben. Auch die Standardabweichung konnte auf 1,33 MPa reduziert werden, erreichte aber nicht das geringe Niveau der plasmabehandelten Proben. Ob der Haftvermittlerauftrag mit einer Steigerung der Scherfestigkeit um 8 % wirtschaftlich rentabel ist, wenn im Gegensatz dazu mit ADP eine Erhöhung um 77 % erzielt werden kann, ist neben den mechanischen Anforderungen an die Verklebung und der Bauteilgeometrie auch von den Zusatzkosten der Vorbehandlung abhängig. Die mit Saco Sil E behandelten Prüfkörper versagten alle über den Adhäsionsbruch. Versuch 4 kombinierte die Plasmabehandlung mit dem nachfolgenden Auftrag des Haftvermittlers. Dabei verschlechterte sich der Durchschnitt der maximalen Scherfestigkeit auf

11,75 MPa. Äquivalent zu Versuch Nummer 3 waren auch hier die geringen Adhäsionsfestigkeiten für das Versagen der Verbindung verantwortlich. Eine Plasmaaktivierung zeigte hier keine erkennbare Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, sondern eine Reduzierung um 13,98 %. Als eine mögliche Ursache kann hier auf die Adsorptionsisothermen von *I. Langmuir* und *BET* verwiesen werden (Abschnitt I, Kap. 3.2.2) welche einer Oberfläche eine vorgegebene Anzahl an freien besetzbaren Plätzen zuweisen. Sind diese verfügbaren Plätze belegt, kann keine Adsorption weiterer Moleküle an der Grenzfläche erfolgen. Ein Überangebot an Molekülen bewirkt dagegen eine Behinderung der Grenzflächenaktivität. Auf diesen Aspekt wird in Kap. 5.3 ausführlicher eingegangen.

Der Auftrag des Primers Redux 119 bewirkte eine Reduzierung der Scherfestigkeit auf 10,47 MPa. Diese Materialkombination lieferte die geringsten Festigkeitswerte und versagte im Rahmen von Adhäsionsbrüchen. Anhand des Bruchbildes lässt sich erkennen, dass die Primerschicht an der Klebschicht anhaftet und bei auftretenden Kräften, die Grenzfläche zwischen CFK und Primer mit Klebstoff den schwächsten Bereich darstellt. Daraus lässt sich schließen, dass der Primer auf Grund seiner chemischen Struktur leichter eine Wechselwirkung mit den funktionellen Gruppen des Klebstoffs eingeht als mit denen des CFK. Das Versagen der Prüfkörper kann durch die Differenz der Oberflächenspannung des Primers und der des CFK ausgelöst worden sein. Nach *G.A. Dyckerhoff* und *S. Wu* (Abschnitt III, Kap. 5.2.5) kann nur eine hohe Haftfestigkeit ausgebildet werden, wenn die Fügepartner ähnliche polare Anteile aufweisen. Außerdem kann hier als Versagensursache eine zu dicke und ungleichmäßig aufgetragene Primerschicht genannt werden. Wie in 4.1 erläutert, führen die hohen Schichtdicken zu hohen Eigenspannungen im Primer und setzen so die Adhäsionsqualität herab. Beim letzten Versuch, der Kombination von Plasma mit Primer und Klebschicht, konnte mittels der Plasmabehandlung die maximale Scherfestigkeit auf 18,13 MPa erhöht werden. Dieses sind anders als erwartet, die zweitbesten Ergebnisse der Zugscherfestigkeiten trotz der hohen Standardabweichung von 2,23 MPa und einem Anstieg um 42,87 % gegenüber der Referenzprobe. Alle mit dieser Vorbehandlung gefertigten Prüfkörper versagten durch Kohäsionsbrüche in Primer- und Klebschicht. Deutlich wird hier, dass die Plasmabehandlung die Grenzfläche zwischen CFK und Primer/Klebschicht gestärkt hat, so dass sich bei auftretenden Kräften der schwächste Bereich in der Verbindung zwischen Primer und Klebschicht zeigt. Wie auch im vorherigen Versuch sind daran die starken Wechselwirkungen zwischen Primer und Klebschicht erkennbar. Gleichzeitig hat die Behandlung mit Plasma die Adhäsion in der Grenzschicht zwischen CFK und Primer erhöht, so dass im Vergleich zu Versuch Nummer 5 das Bruchversagen von einem Adhäsions- zu einem Kohäsionsbruch verändert werden konnte.

Die Ursachen für die deutlich höheren erreichbaren mechanischen Eigenschaften durch gasförmige im Vergleich zu flüssigen Vorbehandlungsmethoden, werden im folgenden Kapitel an Hand mehrerer Literaturstellen diskutiert.

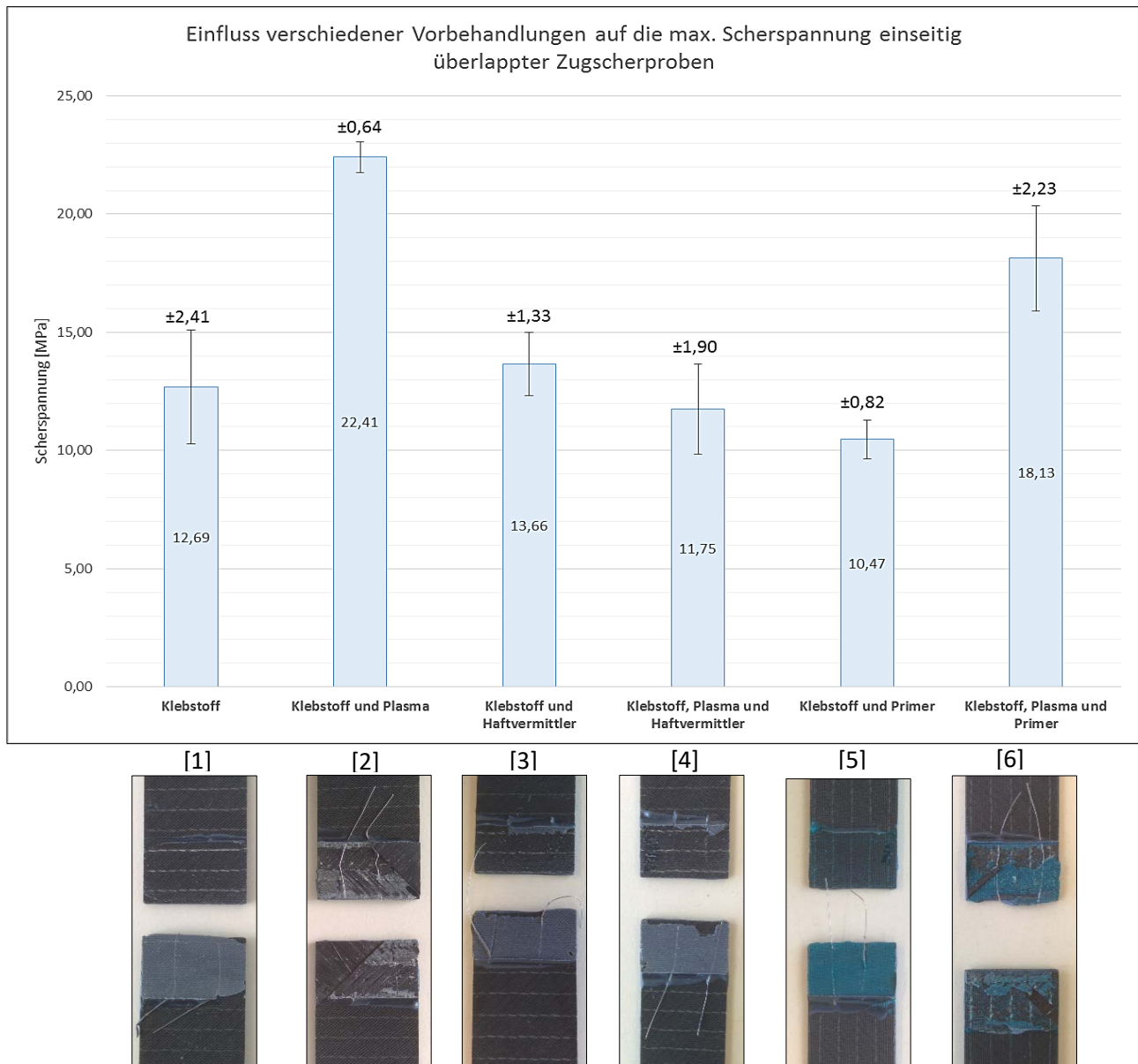


Abb. 75 Ergebnisse der Zugscherproben mit dazugehörigen Bruchbildern

### 5.3 Flüssiger Haftvermittler/Primer vs. Plasma-Aktivierung

In der Literatur existieren verschiedene Begründungen für die höheren Haftfestigkeiten und Adhäsionseigenschaften durch die Behandlung von Oberflächen mit gasförmigen im Vergleich zu flüssigen Molekülen.

Ein Grund für diese Gegebenheit wurde bereits in Abschnitt I, Kap. 3.1.1 dem sogenannten „Rehbinder-Effekt“ [SON77] genannt. Er besagt, dass anders als bei gasförmigen Molekülen, die Anreicherung von Flüssigkeitsmolekülen an der Phasengrenze zur Erniedrigung der Oberflächenenergie führt. Einfach zu erklären ist dieses an Hand der Wirkungsweise von haftvermittelnden Substanzen. Die darin enthaltenen Alkohole führen zu starken Wechselwirkungsvorgängen mit den polaren Gruppen des Fügepartners, wodurch sie sich in der gemeinsamen Grenzfläche anreichern [LAU16]. Sind zu viele Alkoholmoleküle vorhanden, werden Diffusionsprozesse aus dem Grenzschichtbereich in das Materialinnere blockiert, die Oberflächenspannung reduziert sich und es kommt zur Ausbildung einer mangelhaften Adhäsion [LAU16]. Auch bei silanbasierten Haftvermittlern konnte *M. Abel* diesen Effekt nachweisen. Reichert sich zu viel unverbrauchtes Silan in der Grenzschicht an, nehmen die mechanischen Eigenschaften durch eine Veränderung der Oberflächenspannung der



Grenzfläche ab [KIE96], [ABE09]. Darum empfehlen die Hersteller der Haftvermittler/Primer stets einen Auftrag von wenigen Monolagen. Bei den durchgeführten Versuchen gestaltete sich der manuelle Sprühauftrag als kompliziert, wodurch die zu hohe Schichtdicke die Ergebnisse der Zugscherfestigkeit möglicherweise negativ beeinflusste.

Bei der Adsorption von gasförmigen bzw. flüssigen Molekülen spielt zudem der Bedeckungsgrad, die Anzahl freier OF-Platze, eine wichtige Rolle. Jede Oberfläche weist durch ihre Struktur und Rauigkeit einen charakteristischen Bedeckungsgrad auf [DÖR94], der nicht überschritten werden kann [HEN91]. Dieser ist am höchsten, wenn das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption eingehalten wird. Dadurch dass die Anreicherung von flüssigen Adsorpten im Grenzschichtbereich stärker ausgeprägt ist als bei gasförmigen Bestandteilen, wird dieses Gleichgewicht jedoch häufig nicht erreicht [HEN91]. Gasförmige Bestandteile können daher durch einen höheren Bedeckungsgrad zu besseren Adhäsionseigenschaften beitragen. Ein höherer Bedeckungsgrad führt zwangsläufig zu einer höheren Anzahl an Kontaktstellen der Fügepartner [SON77], [KIE96], wodurch der Spreitungsdruck der miteinander wechselwirkenden Bestandteile erhöht wird und somit nachfolgende Benetzungsprozesse erleichtert werden [WOL57]. Flüssige Teilchen behindern sich also durch eine selbst ausgebildete Diffusionsbarriere an der gleichmäßigen Benetzung einer Oberfläche im Vergleich zu der Benetzung nach der Adsorption von gasförmigen Molekülen.

Außerdem führt *H. Sonntag* an, dass die Qualität der Spreitung und die Anzahl an Kontaktstellen überwiegend durch Dispersionswechselwirkungen bestimmt wird. Sie sind für die Wechselwirkungen zwischen allen Körpern verantwortlich und tragen maßgeblich zu einem guten Adhäsionsergebnis bei. Er konnte feststellen, dass die Dispersionswechselwirkungen in der Gasphase zweier Teilchen viel größer sind als in einer Flüssigkeit [SON77]. *F. Fowkes* wies den Dispersionskräften die Aufgabe der Anziehung von Hydroxylgruppen zwischen Grenzflächenmolekülen und Festkörper zu und begründete den Effekt der reduzierten Haftung, genau wie *H. Sonntag*, mit dem Vorhandensein von schwächeren Dispersionskräften bei flüssigen Molekülen [FOW64]. Des Weiteren treten Dispersionswechselwirkungen nur in kurzen Abständen auf und sind ausgeprägter je näher die Fügepartner einander sind, d.h. je größer die Anzahl an Kontaktstellen ist [HEN91]. Flüssige Haftvermittler/Primer können ihre Funktion nur erfüllen, wenn durch eine Plastifizierung der Oberflächenstruktur des Fügepartners eine Kontaktflächenvergrößerung erreicht wird und es dadurch zu einem Anstieg der Dispersionskräfte kommt. Ist dies durch den Einsatz eines ungeeigneten Haftvermittlers nicht möglich, kann es statt zu einer Erhöhung der Adhäsion zu einer Reduzierung kommen [SON77].

Die Ergebnisse der Zugscherfestigkeiten aus Kap. 5.2 lassen sich durch die oben genannten Argumente sehr gut begründen und liefern eine verständliche Erklärung für die bessere Eignung der Plasmaaktivierung als Vorbehandlungsmethode im Vergleich zu den herkömmlichen flüssigen haftvermittelnden Substanzen.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick Abschnitt II

Der Abschnitt II beurteilt die haftvermittelnden Substanzen im Hinblick auf:

- Wirksamkeit ihrer grenzflächenaktiven Eigenschaften
- Beeinflussung der mechanischen Kennwerte durch Ausbildung von chemisorptiven Bindungen und Adhäsionskräften
- ihres Einflusses auf die Haftfestigkeit im Vergleich zu Plasmaaktivierungsprozessen
- Eignung für den Einsatz bei RTM6-CFK

Exemplarisch hierfür wurden ein klassischer Haftvermittler (Silan) und ein in der Luftfahrtindustrie gängiger Primer (auf Ketonbasis) ausgewählt und mittels der Zugscherfestigkeitsprüfung und der Kontaktwinkelmessung getestet.

Primer als auch Haftvermittler erwiesen sich für das verwendete RTM6-CFK als ungeeignet. Zwar konnte durch die Ausbildung von zwischenmolekularen Kräften im Grenzflächenbereich zwischen Primer und Klebschicht die Haftfestigkeit positiv beeinflusst werden (Versuch 6), die Verbindungsbildung zum CFK fand jedoch nicht statt. Die Verbindungsfestigkeit der Materialkombination Haftvermittler und Plasma führte zu einer starken Reduzierung der adhäsiven Eigenschaften (Versuch 4). Dieses lässt sich auf das Überangebot von adsorbierenden Molekülen aus Plasma und Haftvermittler an der Grenzschicht zum CFK zurückführen. Haftvermittelnde Substanzen neigen dazu, sich gegenseitig an der Diffusion – weg von der Grenzschicht hinein in das Materialinnere – zu behindern, wenn die aufgetragenen Schichtdicken zu hoch sind. Diese selbst aufgebaute Diffusionsbarriere bewirkt eine Verminderung der adhäsiven Eigenschaften.

Haftvermittler können einen geringen Festigkeitsanstieg hervorrufen (Versuch 3), wenn der Auftrag von weniger als 10 µm [STR05] gewährleistet ist. Höhere Schichtdicken verringern die Anzahl an Kontaktstellen zum Fügepartner [HEN91], wodurch sowohl die Ausbildung von Dispersionswechselwirkungen gestört, als auch das Auftreten von internen Eigenspannungen verstärkt wird [SON77]. Die großen Unterschiede der Oberflächenenergien zwischen Primer und CFK führten zu mangelhaften Benetzungsvorgängen, die wiederum die Anzahl der sich ausbildenden Kontaktstellen zwischen den Fügepartnern beeinträchtigten.

Eine Plasmaaktivierung ist für die Vernetzungsbildung in den Grenzflächen zwischen Klebstoff und CFK vorteilhaft. Wie die Messungen der Zugscherfestigkeit zeigen (Versuch 2), konnte die Qualität der Klebfestigkeit als auch die Stabilität der Verklebung erhöht werden. Andere Vorbehandlungen, wie Anschleifen oder Reinigen entfallen (Abschnitt I, Kap. 6.), bzw. können im Rahmen der Plasmabehandlung erfolgen. Die Kombination von Plasma und haftvermittelnden Substanzen ist neben den zusätzlichen hohen Materialkosten auf Grund der prozessbedingten adhäsionsmindernden Eigenschaften nicht zu empfehlen.

Die Verwendung von haftvermittelnden Substanzen kann optimiert werden, indem der Auftrag über druckluftunterstützte Sprühpistolen/Kartuschen oder Airless-Systeme auf wenige Monolagen begrenzt wird. Mit sehr geringen Schichtdicken kann der Effekt der Ausbildung grenzflächenaktiver Verbindungen vorteilhaft eingesetzt werden und evtl. als Alternative zur Plasmaaktivierung herangezogen werden. Interessant wäre neben der Untersuchung des Haftvermittlers Saco Sil E in Verbindung mit anderen strukturellen Klebstoffen, der Einsatz der „in-prime-Technik“, der direkten Beimischung zum Klebgrundstoff. Durch die veränderte Vernetzungsbildung über chemisorptive Bindungen können völlig andere Grenzflächenreaktionen ausgelöst werden, welche die Haftqualität positiv oder negativ beeinflussen.

Weiterhin wäre es möglich, den aufgetragenen Primer Redux 119 anschließend über Plasma zu aktivieren. Auf diese Weise könnten Wechselwirkungsvorgänge zwischen den einzelnen Primerschichten erleichtert und/oder die Ausbildung der Grenzfläche zum CFK durch Diffusionsprozesse unterstützt werden.

## 7 Abbildungsverzeichnis Abschnitt II

Abb. 68 Adhäsion und Kohäsion als Grundlage der Haftfestigkeit [DEL15a] .....	103
Abb. 69 Allgemeiner Aufbau der Silan-Haftvermittler .....	105
Abb. 70 Entstehung von kovalenten Bindungen über Hydrolyse und Kondensation, angelehnt an [MON16] .....	106
Abb. 71 Vergleich der OFE verschiedener Proben .....	110
Abb. 72 Ungleichmäßige Verteilung Redux 119 auf CFK .....	111
Abb. 73 Redux 119 auf CFK, Keyence-Mikroskop-Abbildung, 250fache Vergrößerung .....	111
Abb. 74 Versuchsmatrix der Zugscherprüfungen .....	113
Abb. 75 Ergebnisse der Zugscherproben mit dazugehörigen Bruchbildern .....	115



## 8 Literatur Abschnitt II

- [ABE09] M. L. Abel et al., Examination of the interface of a model adhesive joint by surface analysis: a study by XPS and ToF-Sims, *Journal of Surface and Interface analysis* Vol.41, S.508-516, 2009
- [ABE11] M. L. Abel, Organosilanes: Adhesion Promoters and Primers, in L. Da Silva et al., *Handbook of Adhesion Technology* Vol. 2, Springer Verlag Berlin, 2011
- [BAL04] A. Baldan, Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment, *Journal of Materials Science*, Vol. 39, S.1-49, 2004
- [BIS93] C. Bischof, ND-Plasmatechnik im Umfeld der Haftungsproblematik bei Metall-Polymer-Verbunden, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1993
- [BLU17] R. Blume, Cornelsen Verlag GmbH Berlin, Bildungsserver für Chemie, <http://www.chemieunterricht.de/dc2/>; 17.05.2017
- [BOR13] E. Bormashenko, *Wetting of Real Surfaces*, De Gruyter Verlag, 2013
- [BRE05] D. Brewis, *Surfaces: how to treat*, in R.D. Adams, *Adhesive bonding – Science, technology and applications*, Woodhead Publishing & CRC Press Cambridge, 2005
- [BRO00] H.R. Brown, *Adhesion between Polymers and other Substances – A Review of Bonding Mechanism, Systems and Testing*, Institute of Materials Engineering Australasia, Materials Forum, Vol. 24, S. 49-58, 2000
- [BRO12] W. Brockmann et al., *Klebtechnik - Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*. 9th Edition, Wiley-Verlag Weinheim, 2012
- [BRU57] N.A. De Bruyne, *Klebtechnik – Die Adhäsion in Theorie und Praxis*, Berliner Union Stuttgart, 1957
- [BUR12] K. Burlon, *Blockcopolymere als Haftvermittler für Kunststoff-Metallverbünde*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2012
- [COM05] J. Comyn, Environmental (durability) effects, in R.D. Adams, *Adhesive bonding – Science, technology and applications*, Woodhead Publishing & CRC Press Cambridge, 2005
- [DEL12] DELO-Saco Sil E, Technische Information, DELO Industrie Klebstoffe Windach, 2012
- [DEL15a] DELO Industrie-Klebstoffe GmbH, *Bond it – Nachschlagewerk zur Klebtechnik*, 2015
- [DEL15b] DELO Industrie-Klebstoffe GmbH, Technische Informationen Klebstoff AD895
- [DEL16] DELO-Saco Sil E, Sicherheitsdatenblatt, DELO Industrie Klebstoffe Windach, 2016
- [DÖR94] H. D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH-Verlag Weinheim, 1994
- [DOW09] DOW Corning, Krayden Inc., *Silane Coupling Agents – A Guide to Silane Solutions*, 2009
- [DOW12] Dow Corning, GPS Safety Report [3-(2,3-Epoxypropoxy)propyl]trimethoxysilane, 2012
- [DYC72] G.A. Dyckerhoff et al., Über den Einfluss der Grenzflächenspannung auf die Haftfestigkeit, *Die Angewandte Molekulare Chemie* Nr. 21, S. 169-185, 1972
- [FOW64] F.M. Fowkes, Attractive Forces at Interfaces, The Interface Symposium 5, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, S.40-52, 1964
- [HAB09] G. Habenicht, *Kleben – Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, 6th Edition, Springer Verlag Berlin, 2009
- [HEN91] M. Henzler et al., *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Auflage X, Teubner Stuttgart, 1991
- [HEX16] Hexcel Composites, Produkt-und Sicherheitsdatenblatt Redux Serie 119, 2016
- [KIE96] J. Kiesewetter, *Neuartige Silanhaftvermittler – Synthese und Anwendung*, Dissertation Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie, 1996
- [KIN80] A.J. Kinloch, The science of adhesion, Part 1: Surface and interfacial aspects, *Journal of Materials Science* Vol.15, S. 2141-2166, 1980

- [KOP14] A. Kopczynska et al., Oberflächenspannung von Kunststoffen – Messmethode am LKT, Sonderdrucke, Universität Erlangen-Nürnberg, 2014
- [LAU16] G.J. Lauth et al., Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide, Springer Spektrum, 2016
- [MAI16] R.D. Maier et al., Handbuch Kunststoff-Additive, 4.Auflage, Hanser-Verlag München, 2016
- [MET06] N. Metzler, Einfluss von Haftvermittlern auf die Festigkeit und die Oberflächenenergie von Holz-Polymer-Verbundwerkstoffen (WPC), Diplomarbeit, Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institut für Holzforschung, Fachhochschule Hannover, 2006
- [MON16] A. Monden, Adhäsion zwischen epoxidharzbasiertem CFK und oberflächenmodifiziertem Stahl: Grenzschichtversagen von Hybridlaminaten unter Mode I, Mode II und Mixed-Mode-Belastung, Dissertation Universität Augsburg, 2016
- [MÜL09] B. Müller, Additive kompakt, Vincentz Network Hannover, 2009
- [MÜL15] B. Müller et al, Formulierung von Kleb-und Dichtstoffen, 3. Auflage, Vincentz Network Hannover, 2015
- [MUT12] M. Muth, Fa. BYK Additives & Instruments, Neue Technologien für Haftvermittler im Korrosionsschutz, Vortrag Stuttgart, 2012
- [NEI14] M. Neitzel et al., Handbuch Verbundwerkstoffe – Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung, Hanser Verlag, 2014
- [NOL02] S. Nolte, Haftvermittler auf Basis von 1H-Benzotriazol für Aluminium- und Kupferklebungen, Dissertation Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie, 2002
- [RAS90] M. Rasche, Der Zugscherversuch in der Klebtechnik, Adhäsion Heft 11, S. 36-43, 1990
- [RAS12] M. Rasche, Handbuch Klebtechnik, Carl Hanser Verlag München, 2012
- [ROS16] M. Roßmeier, Auswahl geeigneter Primer/Haftvermittler für RTM6-Matrixverbundwerkstoffe, Bachelorarbeit Universität Augsburg, 2016
- [STE66] S. Sterman et al., Silane coupling agents – Reinforced Plastic Symposium, Vol.58 Nr.3, 1966
- [SON77] H. Sonntag, Lehrbuch der Kolloidwissenschaft, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1977
- [STR05] J. Van Straalen et al., Building and construction – steel and aluminium, in R.D. Adams, Adhesive bonding – Science, technology and applications, Woodhead Publishing & CRC Press Cambridge, 2005
- [UCT14] United Chemistry Inc. Bristol, Silane coupling chemistry, [www.specialties.united-chem.com/technical-information](http://www.specialties.united-chem.com/technical-information), 16.03.2017
- [WAK13] Wacker Chemie AG, Organofunktionelle Silane, [www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6085\\_DE.pdf](http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6085_DE.pdf), 15.04.2013
- [WOL57] K.L. Wolf, Physik und Chemie der Grenzflächen, Band I: Die Phänomene im Allgemeinen, Springer Verlag Berlin, 1957
- [WU73] S. Wu, Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion, Journal of Adhesion, Vol. 5, S. 39-55, 1973

## **Abschnitt III**

### **Strukturelles Kleben**

## Abkürzungen

ADP	Atmosphärendruckplasma
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflexion - Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
CFK	Kohlenstoff-Faserverstärkter Kunststoff
DCB	Double Cantilever Beam ( $G_{IC}$ = Mode I)
ENF	End-Notched flexure ( $G_{IIC}$ = Mode II)
E-Modul	Elastizitätsmodul
ILS	Interlaminare Scherfestigkeit
IR	Infrarotspektroskopie
LMWOM	low-molecular-weight-oxidized-molecules
OFE	Oberflächenenergie
OH- Gruppen	Hydroxylgruppen
SDS	Safety Data Sheet
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
UV	Ultraviolett
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy/ Röntgenphotoelektronenspektroskopie
1k	Einkomponenten
2k	Zweikomponenten

## 1 Zielsetzung Abschnitt III

Ziel dieses Abschnitts ist die Überprüfung eines kalthärtenden, strukturellen 2k-Epoxidklebstoffes (nachfolgend genannt Klebstoff A) auf Eignung hinsichtlich einer möglichen Luftfahrtzertifizierung. Als Referenz wird ein vergleichbarer zertifizierter Klebstoff (nachfolgend bezeichnet mit Klebstoff B) für die Untersuchungen herangezogen. Für den Abgleich der Zertifizierungsparameter wird auf eine von der Firma Airbus Defence and Space GmbH bereitgestellte interne Spezifikation zurückgegriffen. Da *Klebstoff A* bereits einige der geforderten Zertifizierungspunkte erfüllt, werden nach Absprache mit dem Klebstoffhersteller die mechanischen Eigenschaften der Zugscherfestigkeit vor und nach der hot/wet-Klimatisierung untersucht, und zusätzlich die Bruchzähigkeiten über die Energiefreisetzungsrate ( $G_{IC}$  und  $G_{IIC}$ ) ermittelt. Dafür kommen die Prüfverfahren Double Cantilever Beam (DCB) und End-Notched Flexure (ENF) zum Einsatz.

Da auch in diesem Abschnitt der Schwerpunkt auf der Plasmaaktivierung liegt, werden die aus Abschnitt II gewonnenen Erkenntnisse der Grenzflächenphänomene zwischen aktivierten CFK-Oberflächen und Haftvermittlern/Primern bzw. Klebstoffschichten auf die nachfolgenden Versuche übertragen. Nachdem die Phänomene an den Grenzflächen zweier Fügepartner für die Adhäsionsqualität und die daraus folgende Verbundfestigkeit verantwortlich gemacht werden können, richtet sich das Hauptaugenmerk der Versuche auf deren Bedeutung für die resultierenden mechanischen Eigenschaften.

Im Rahmen der Untersuchungen werden betrachtet:

- Der Einfluss funktioneller Plasmabestandteile auf aushärtende Klebstoffschichten durch diffusionsbedingte Vorgänge und Wechselwirkungsreaktionen, sowie deren Bedeutung für die Veränderung polarer und disperser Bestandteile der Klebstoffoberflächen (Kap. 5.1). Dieses wird anhand vier verschiedener Klebstoffschichtdicken (160-200-300-1000  $\mu\text{m}$ ) für die *Klebstoffe A* und *B* sichtbar gemacht (ab Kap. 5.1.1).
- Die Bedeutung dieser diffusionsbedingten Vorgänge auf die mechanischen Eigenschaften struktureller Klebverbindungen (Kap. 5.2).
- Der Effekt des erhöhten Anteils polarer Bestandteile in den CFK-Klebstoff-Grenzflächen, insbesondere die Auswirkungen auf das Alterungsverhalten der Klebstoffe und die damit einhergehenden Veränderung der mechanischen Kennwerte (ab Kap. 5.2.1).

Abschließend soll anhand einschlägiger Literaturstellen der Zusammenhang zwischen Plasmaaktivierung und Haftungsmechanismen diskutiert werden (Kap. 5.2.5). Daraus soll hervorgehen, ob die Plasmabehandlung als vorangehender Prozessschritt struktureller CFK-Verklebungen, gezielt für die Erhöhung von bruchmechanischen Eigenschaften und Festigkeiten des Verbunds eingesetzt werden kann.

## 2 Adhäsion

Der Begriff der Adhäsion in Bezug auf eine hinreichende Haftfestigkeit wurde bereits in Abschnitt II, Kap. 2 diskutiert. Dort wird erwähnt, dass die durch Adhäsion wirkenden Kräfte vielmehr ein Zusammenspiel aus unterschiedlichen Bindungsarten des Grenzflächenbereichs als auch des Materialinneren darstellen [BIS93], [HAB09], [MÜL09], [BRO12]. Diese Bindungsmechanismen werden im folgenden Kap. 2.1 erläutert. Somit übernimmt die Adhäsion, also die Verbindungsfestigkeit zwischen zwei Fügepartnern, genau wie die Kohäsion, welche als innere Festigkeit eines Materials gilt, jeweils eine Teilaufgabe in dem komplexen Wechselwirkungsbereich der Verbundfestigkeit (Abb. II, S.185).

In der Literatur wird die Adhäsion häufig auf Vorgänge an den Phasengrenzen zurückgeführt [NIK05], welche sich mittels verschiedener Adhäsionsmodelle (Kap. 2.2) beschreiben lassen. Grundsätzlich beinhaltet der Adhäsionsvorgang dreidimensionale Wechselwirkungsreaktionen zwischen den Atomen und Molekülen der Fügepartner-Grenzflächen [BIS93], [NIK05], [BRO11], [RAS12]. Daher ist für die Ausbildung von chemischen und physikalischen Bindungen [BRO11] ein enger Kontakt der Verbindungspartner auf etwa 1 nm unerlässlich [HAY04]. Des Weiteren spielen die Qualität des vorangegangenen Adsorptionsprozesses [HAY04], sowie ablaufende Diffusionsvorgänge zwischen den Grenzflächen eine entscheidende Rolle für den intermolekularen Zusammenhalt [BRO00], [BRO11]. Ob eine erfolgreiche Adhäsion vorliegt, kann auch über die Höhe der zur Trennung der Verbindungspartner benötigten Kraft beurteilt werden. Diese Kraft wird als Adhäsionsarbeit bezeichnet und ist mit der thermodynamischen Benetzungstheorie von A. Dupre' (1869) gleichzusetzen [COM05], [POC12], [OTT17]. Sie bezieht neben der Kraft zur Trennung der Fügepartner, auch die geleistete Arbeit mit ein, die zur Auflösung der chemisch-physikalischen Verbindungen innerhalb eines Materials aufgebracht werden muss (Kohäsionsarbeit) [WU72], [WU82], [HUT98], [BRO00], [PAC11], [MON16]. Als Resultat ergibt sich daraus eine neu geschaffene Oberfläche mit einer charakteristischen Oberflächenenergie (OFE) [POC12], [MON16]. Der Zusammenhang ist in Gleichung (1) und (2) dieses Abschnitts und in Gleichung (2) aus Abschnitt I dargestellt.

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (1)$$

$W_A$ = Adhäsionsarbeit [mN/m];  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ = OFE von Material 1 und 2;  $\gamma_{12}$ = Grenzflächenenergie zwischen 1 und 2

Wird von einem Versagen des Materials 1 oder 2 ausgegangen, ergibt sich daraus die Kohäsionsarbeit  $W_c$  [PAC11]:

$$W_c = 2\gamma_1 \quad (2)$$

D. Packham unterteilt in seinen Untersuchungen die Adhäsion in den Anteil der praktischen Adhäsion, welcher im Rahmen von mechanischen Bruchenergiemessungen z.B. über plastische Deformationen auftritt, und den Anteil der grundlegend vorhandenen Adhäsion, der aus molekularen Wechselwirkungen der Grenzflächen besteht. Er schreibt dabei der praktischen Adhäsion einen um mehrere Größenordnungen höheren Anteil zu, als der auftretenden Adhäsions- und Kohäsionsarbeit im grenzflächennahen Bereich [PAC11].

## 2.1 Adhäsionsmechanismen

Die Grundlagen anziehender und abstoßender Kräfte bei der Ausbildung von molekularen Bindungen zwischen und innerhalb zweier Werkstoffe, wurden bereits im Jahr 1916 durch *I. Langmuir* beschrieben. Er erklärte, dass sämtliche Phänomene an Grenzflächen auf Haupt- und Nebenvalenzbindungen zurückgeführt werden können [LAN17]. Zu diesem Zeitpunkt bezog er sich mit seiner Aussage lediglich auf die Kohäsionskräfte, denn die fundamentalen Erkenntnisse im Bereich der Adhäsionsforschung wurden erst im Jahr 1920 von *McBain* und *Hopkins* [PAC11] erzielt. Seitdem hat sich das Wissen über wirksame Bindungsarten vertieft und erweitert. Eine Vielzahl von Mechanismen sind mittlerweile mit ihren Reichweiten und Bindungsenergien bekannt. Da die Literatur Unmengen von Informationen zu dieser Thematik bereithält, stellt die folgende Abb. 76 den derzeit aktuellen und zusammengefassten Stand der Adhäsionsmechanismen dar. Diese lassen sich nach *M. Rasche* [RAS12] in fünf Hauptgruppen unterteilen und schließen weitere Mechanismen und Erklärungsansätze mit ein. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Ursachen der Adhäsion noch nicht vollständig erforscht sind und die angeführten Bindungsarten stets im Zusammenspiel miteinander interpretiert werden müssen [RAS12].

Hauptgruppen der Adhäsion	Weitere Mechanismen	Zusätzliche Ansätze
Hauptvalenzen (Primärbindungen)	Säure-Base Wechselwirkungen	thermodynam. Benetzungstheorie
Nebenvalenzen (Sekundärbindungen)	Hydratationskräfte	Adsorption/Chemisorption
Mechanische Verklammerung	hydrophobe Wechselwirkungen	
Diffusionsprozesse	Verdrängungskräfte	
Elektrische Doppelschichten		

Abb. 76 Adhäsionsmechanismen, angelehnt an [RAS12], [OTT17]

Wie in [LAN17] erwähnt, sind Hauptvalenzen oder Primärbindungen auf starke chemische Bindungen zurückzuführen. Beispiele dafür sind Atom- und Kovalenzbindungen, die häufig  $H_2$ -,  $O_2$ - oder  $N_2$ - Bindungen hervorbringen [PEI13]. Auch haftvermittelnde Substanzen, wie z.B. Silane, beruhen auf dem Prinzip der Ausbildung von Hauptvalenzen zum Fügepartner [BAL04]. Zwar führen diese Bindungsarten zu hohen Haftfestigkeiten bei Verklebungen, gewähren jedoch keine dauerhafte Zuverlässigkeit der Verbindung [RAS12]. Nebenvalenzen bzw. Sekundärbindungen basieren auf zwischenmolekularen Kräften, welche durch das Coulombsche Gesetz der Anziehung und Abstoßung von ungleichen/gleichen Ladungen vorgegeben werden [PEI13]. Ihre Bindungsenergien sind deutlich geringer als die der Hauptvalenzen [BAL04], [RAS12]. Trotzdem gelten sie als die für die Adhäsion verantwortlichen Bindungskräfte [BIS93]. Zu ihnen können die Van-der-Waals-Kräfte (inklusive Dipol- und Induktionskräfte, Dispersionskräfte) als auch die Wasserstoffbrückenbindungen gezählt werden [PEI13], [MON16]. In Abschnitt I, Kap. 3.1.2 wurden die physikalischen Bindekräfte und Wechselwirkungen bzgl. ihrer Wirkungsweise bereits erläutert. Abb. 77 gibt eine Übersicht über die Reichweiten und Bindungsenergien der erwähnten Adhäsionsmechanismen.

Kräfte	Physikalische Bindungen			Wasserstoff- brücken- Bindungen	Chemische Bindungen	
	Permanente Dipole	Induzierte Dipole	Dispers- ions- Kräfte		kovalente	ionische
Reichweite [nm]	0,3 - 0,5	0,3 - 0,5	0,3 - 0,5	0,3 - 0,5	0,1 - 0,2	0,1 - 0,2
Bindungsenergie [kJ/mol]	< 20	< 2	0,1 - 40	< 50	60 - 700	600 - 1.000
Theoretische Adhäsionskräfte [MPa]	200 - 1.750	35 - 300	60 - 360	500	17.500	30

Abb. 77 Reichweite und Bindungsenergien der Adhäsionsmechanismen, angelehnt an [BRO12], [RAS12], [FEL14]

Anhand der geringen Reichweite der Bindungskräfte lässt sich erkennen, dass eine hohe Haftfestigkeit zwischen Fügepartnern nur über einen sehr engen Kontakt zueinander hergestellt werden kann [FEL14]. Für den Kontakt zwischen CFK und Klebstoff sind hauptsächlich die Dispersionskräfte und Wasserstoffbrückenbindungen verantwortlich [NIK05], [RAS12], [MON16]. Besonders hohe Haftfestigkeiten lassen auf die Ausbildung von kovalenten Bindungen schließen, welche durch chemische Reaktionen zwischen Plasmabestandteilen und funktionellen Gruppen der Verbindungsgrenzschicht entstehen können [PAC11], [FRI12].

Die weiteren in Abb. 76 angeführten Hauptgruppen der Adhäsion werden in Kap. 2.2 diskutiert. Da für die vorliegenden Versuche die nach *M. Rasche* genannten zusätzlichen Adhäsionsansätze, wie die thermodynamische Benetzungstheorie und die Adsorption bzw. Chemisorption, eine wichtige Rolle spielen, werden diese ebenfalls im folgenden Kapitel betrachtet. Die Kräfte und Wechselwirkungen unter der Kategorie „weitere Mechanismen“, sind für den Zusammenhang der aktivierten CFK-Kleilverbindungen vernachlässigbar und werden nicht erörtert.

## 2.2 Adhäsionsmodelle

Bis zum heutigen Zeitpunkt haben sich verschiedene Ansätze zur Interpretation des Adhäsionsphänomens herausgebildet [GIE01], [PEI13]. Jedes dafür aufgestellte Modell rückt spezielle Wirkmechanismen in den Vordergrund ohne jedoch ein ganzheitliches Konzept dieser Thematik anzubieten [POC12]. Da die existierenden Modelle nur unvollständig erklärbar sind [MON16], dürfen diese nur unter Berücksichtigung der Überschneidung einzelner Theorien und zusätzlich vorkommender, gegensätzlicher Resultate betrachtet werden [GIE01], [RAS12].

Ursprünglich wurde die Adhäsion mit Hilfe zweier Mechanismen erklärt, der mechanischen und der spezifischen Adhäsion [BIS93], [NIK05]. Wobei sich die **mechanische Adhäsion**, als älteste Theorie (1920) [PAC11], lediglich auf eine mechanische Verklammerung zwischen porösen Fügepartnern in Form einer formschlüssigen Verbindung bezieht [BIS93]. Dementsprechend wurde eine Erhöhung der Verbundfestigkeit durch eine moderate Oberflächenrauheit [PAC11] oder eine plastische Verformung im Grenzflächenbereich begründet [RAS12].

Im Laufe der Zeit hat sich neben den oben genannten Theorien ein weiteres Modell etabliert, die sogenannte **Autohäsion**. *S. Wu* beschreibt diese als einen Effekt, der zwischen identischen Materialien auftritt und sich nach dem Benetzungsvorgang in einer Art Selbstdiffusion von Molekülsegmenten im Grenzschichtbereich äußert [WU82], [RAS12]. Die Literatur bezeichnet diesen Prozess häufig als intermolekulare Diffusion [PEI13], welche sich auch mit der zu einem späteren Zeitpunkt erwähnten Diffusionstheorie überschneidet (Abb. 78). Unterschied ist hier der stattfindende Diffusionsprozess in ungleichen, aber eine hohe Affinität aufweisende Materialien [COM05], [PAC11]. Aufgrund der Beschränkung auf identische Werkstoffe wird der Autohäsion oft eine untergeordnete Rolle zugewiesen.



Unter der **spezifischen Adhäsion** werden alle Phänomene verstanden, die auf chemischen, physikalischen und thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten beruhen [OTT17]. Nach dem jeweiligen Schwerpunkt der Wechselwirkungsreaktion haben sich verschiedene Modelle entwickelt. Beginnend in den 1930er Jahren, stellte *N.A. De Bruyne* die **Polarisationstheorie** auf. Der Grundgedanke besteht darin, dass feste adhäsive Bindungen nur zwischen Bindungspartnern auftreten können, die über entgegengesetzte Polaritäten verfügen [ZEP91], [MON16]. Er begründete die Ausbildung von Dipolkräften zwischen Bindungspartnern mit der Notwendigkeit von funktionellen Atomgruppen, wie sie z.B. in heutigen Klebstoffformulierungen vorkommen. Wichtige Vertreter sind u.a. Hydroxyl-, Carboxyl-, Epoxid- und Aminogruppen [BIS93], [HAB09]. Die um 1950 aufgestellte **elektrostatische Theorie** von *B.W. Derjagin* belegt das Phänomen der Adhäsion mittels elektrostatischer Zustände an Festkörperoberflächen [POC12]. Demzufolge bildet sich über eine thermodynamische Potentialdifferenz zwischen zwei Werkstoffen und eine nachfolgend stattfindende Ladungsträgerdiffusion eine elektrische Doppelschicht aus [GIE01], [PAC11], die für eine hohe Haftfestigkeit verantwortlich sein soll [NIK05]. Dieses Modell fußt auf den Anziehungs- bzw. Abstoßungskräften des Coulomb-Gesetzes und geht davon aus, dass ungleiche Werkstoffe eine größere elektrische Doppelschicht aufweisen. Es ist überwiegend auf Polymer-Metall-Verbunde übertragbar und lässt derzeit noch keine quantitative Aussage über den tatsächlichen Anteil dieser elektrischen Doppelschicht an der Verbundfestigkeit zu [BIS93], [GLE04], [OTT17].

In seiner aus dem Jahr 1963 stammenden **Diffusionstheorie** bezieht sich *S.S. Vojutzki* auf die bereits erwähnte Selbstdiffusion (Autohäsion) als auch auf die Diffusion von Makromolekülen, Polymerketten- und Segmenten im Grenzflächenbereich unterschiedlicher Materialien (Heterohäsion) [BAL04], [COM05], [NIK05]. Zum Teil werden beide Diffusionsvorgänge durch die Brownsche Molekularbewegung unterstützt [HAA13]. Die Diffusionstheorie setzt eine annähernde Löslichkeit der Fügepartner ineinander voraus, was dazu führt, dass eine Übertragbarkeit überwiegend auf die Werkstoffgruppe der Polymere möglich ist [GIE01], [POC12]. Die Polymere dürfen neben internen Vernetzungen keine Kristallinität aufweisen [MON16] und sollten sich durch gegenseitige Durchdringungsprozesse in den Grenzflächen kennzeichnen [ZEP91], [PAC11]. Wie bei allen Diffusionsprozessen liegt eine Zeit- und Temperaturabhängigkeit vor, die vor allem vom Polymeraufbau, der Struktur, sowie der Molekülgröße bestimmt wird [WU82], [RAS12], [OTT17].

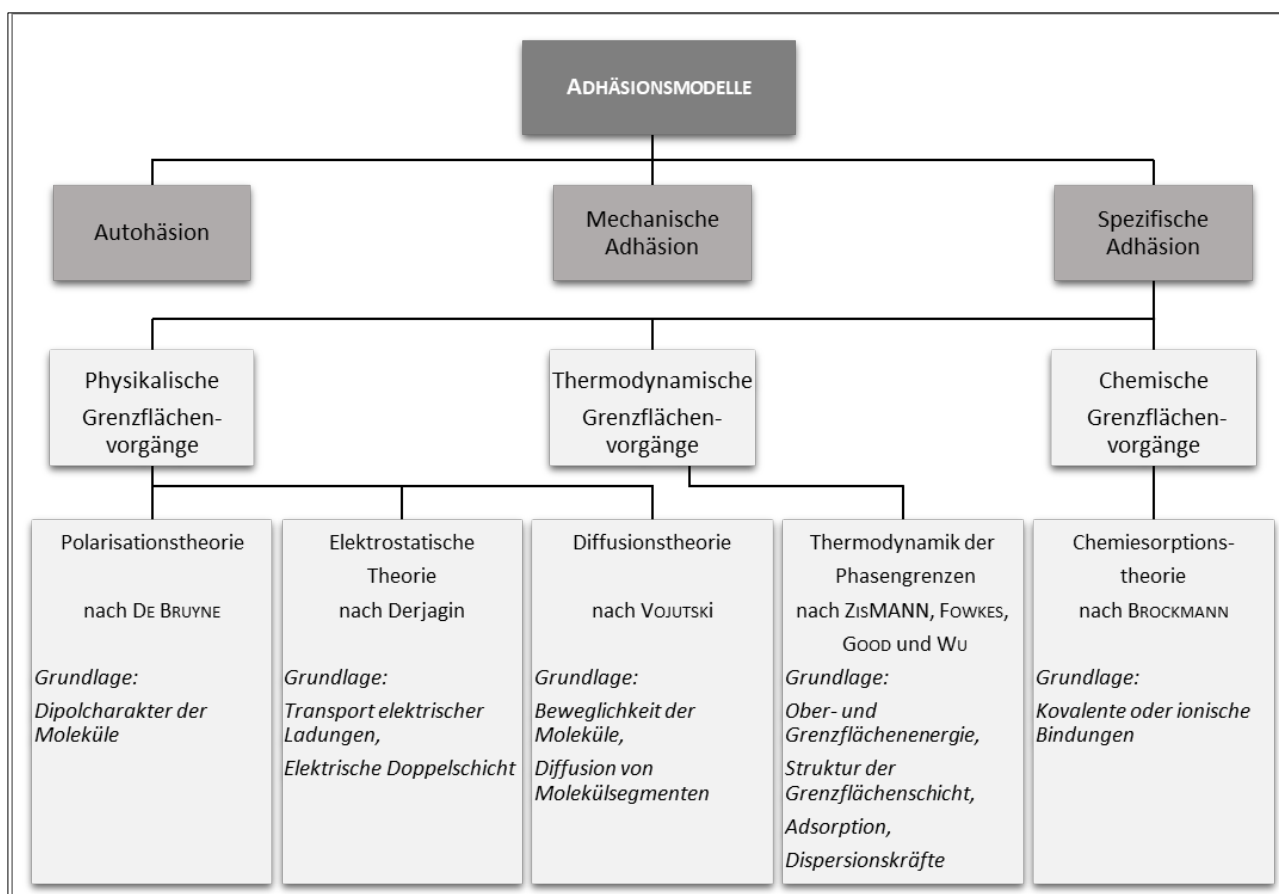


Abb. 78 Übersicht der verschiedenen Adhäsionsmodelle, angelehnt an [HAB09], [BRO12], [FEL14]

Die **thermodynamische Theorie** nach Zismann, Fowkes, Good und Wu (1963) beinhaltet Adsorptions-, Benetzungs- und Spreitungsvorgänge auf bzw. an Werkstoffoberflächen als notwendige Bedingung einer erfolgreichen Adhäsion [ZEP91], [BIS93], [NIK05]. Aufgrund dessen ist dieses Modell auch unter der Bezeichnung „Adsorptionstheorie“ bekannt [GIE01], [PAC11]. Gegenstand der Theorie sind die spezifischen Ober- und Grenzflächenenergien der kontaktierenden Phasen, welche bereits in der Dupre'-Gleichung (1869) beschrieben wurden (Ab. I, Kap. 3.3.1). Für Wechselwirkungen an Phasengrenzen sind Nebenvalenzen oder Sekundärbindungen verantwortlich. Ihre wichtigsten Vertreter sind in Kap. 2.1 angeführt. Die Auswirkungen der Benetzbarkeit und die daraus resultierenden Oberflächenenergien der Festkörper sind Abschnitt I, ab Kap. 5. entnehmbar. Inwieweit Oberflächenmodifizierungen durch Plasmabehandlungen die thermodynamische Benetzbarkeit beeinflussen, wurde ebenfalls in den vorhergehenden Abschnitten erklärt.

Ein weiteres Modell für die Beschreibung des Adhäsionsvorgangs stellt die in den 1960er Jahren durch W. Brockmann definierte **Chemisorptionstheorie** dar, deren Grundlage kovalente und ionische Bindungen zwischen Fügepartner-Grenzflächen bilden [BRO11], [MON16]. Diese chemisorptiven Bindungen entstehen insbesondere durch die Reaktion mit plasmainduzierten funktionellen Gruppen [THO13] und tragen erheblich zum Anstieg der Verbundfestigkeit zweier Fügepartner bei [WU82], [COM05].

Wie aus den diskutierten Theorien hervorgeht, lässt sich der Adhäsionsprozess nicht anhand von einzelnen Modellen erklären. Auch eine Kombination dieser trägt nicht vollständig zur Erklärung des Phänomens bei [GIE01], [BRO11], [PAC11]. Vielmehr müssen die bekannten Bindungsarten und Wechselwirkungen der Grenzflächenmoleküle weiterhin über theoretische und experimentelle Arbeiten umfassend untersucht werden [HAB09], [RAS12]. Für die getesteten plasmaaktivierten CFK-Kleilverbindungen kommen neben der Autohäsion überwiegend die Theorien der Diffusion, Chemisorption als auch der Benetzungsbildung zum Tragen. Ob die Polarisationstheorie für das betrachtete Material in Frage kommt, kann nicht hundertprozentig

geklärt werden, da auch die einschlägige Literatur keine Rückschlüsse darüber zulässt. Einzig die elektrostatische Theorie kann beruhend auf ihrer Grundlage der Ausbildung elektrischer Doppelschichten ausgeschlossen werden.

Ergänzend zu den in Abb. 78 dargestellten Adhäsionsmodellen existiert seit den 1960er Jahren die Theorie der **schwachen Grenzschichten** (weak boundary layers). Dieser Ansatz stellt kein Adhäsionsmodell im eigentlichen Sinne dar, sondern versucht experimentell nachgewiesene geringe Verbundfestigkeiten zu rechtfertigen [NIK05], [MON16]. Zurückzuführen auf *J.J. Bikerman* (1967), bezeichnen schwache Grenzschichten diejenigen Bereiche zwischen Fügepartnern, die auf Grund fehlender oder schwach ausgeprägter Bindungsverhältnisse in Form von grenzflächennahen Kohäsionsbrüchen auftreten [BIK67]. Diese können sowohl zwischen Klebstoff und Fügepartner als auch an der Phasengrenze der umgebenden Gasphase vorkommen [BIK67], [COM05], [PAC11]. Oft werden schwache Grenzschichten durch das Vorhandensein von Verunreinigungen oder fertigungstechnischen Additiven an Bauteiloberflächen hervorgerufen [POC11], [BRO12], [SCH15]. *G.R. Palmese* erklärt, dass sich diese Schichten durch Plasmabehandlung erfolgreich entfernen lassen [PAL94]. Dagegen beschreibt *S. Wu*, dass eine Überbehandlung mittels Plasma ebenfalls oxidationsbedingte Polymerkettenbrüche auslösen kann, welche die Ausbildung schwacher Phasengrenzen begünstigen [WU82]. Ursache dafür sind das geringere Molekulargewicht und niedrigere Viskositäten dieser Kettenabbauprodukte, auch als „low-molecular-weight-oxidized-molecules“ (LMWOM) bezeichnet. Auch *J.J. Bikerman* diskutierte bereits in seiner Veröffentlichung von 1967 die Existenz und die Ursache der grenzschichtbehindernden Oxidationsprodukte [BIK67]. Ausführliche Erläuterungen der LMWOM können dem Abschnitt I, Kap. 4.4.3 und Kap. 4.4.4 entnommen werden.

Bei den durchgeführten Versuchen ist zwar auch von einer Überaktivierung der CFK-Oberfläche auszugehen, trotzdem trat in den mechanischen Prüfungen in Verbindung mit Plasma ausschließlich Versagen durch Füge teilbruch auf. Die Ergebnisse werden in Kap. 5.2 dargestellt.

### 3 Kohäsion

In Kap. 2 wurde erwähnt, dass nur eine hohe Verbundfestigkeit erzielt werden kann, wenn zusätzlich zu den ausgebildeten Adhäsionskräften auch eine innere Materialfestigkeit gegeben ist. Diese, in jedem Material wirkenden Kräfte gewährleisten den Zusammenhalt zwischen Atomen und Molekülen [ZEP91] und setzen sich aus der Summe aller vorhandenen Anziehungskräfte zusammen [TOM28]. Auch im Materialinneren existieren chemische und physikalische Bindekräfte, wobei die chemischen Kräfte meist über kovalente- oder Ionenbindungen den festen Verbund sicherstellen. Vorhandene physikalische Wechselwirkungen werden durch Van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen charakterisiert [ZEP91], [GIE01], [RAS12]. Unabhängig von der Art der wirkenden Kräfte spielt bei der Kohäsion ein enger Kontakt zwischen den Atomen eine untergeordnete Rolle. Vielmehr werden bei engem Molekülkontakt, die Anziehungskräfte häufig von nach innen gerichteten Abstoßungskräften überlagert [TOM28], [LEN31]. Dabei steht zwischen den Anziehungs- und Abstoßungskräften immer das Prinzip der geringsten Energie im Vordergrund [LEN31]. Alle kohäsiven Kräfte werden von der chemischen Struktur, der räumlichen Vernetzung, sowie der Art und Menge der eingelagerten Fremdbestandteile (Füllstoffe, Weichmacher, Lösemittel, usw.) des Werkstoffs bestimmt [ZEP91], [HAB09], [FEL14]. Nach *N.A. De Bruyne* bestimmt die Kohäsionsfestigkeit eines Materials Eigenschaften wie Siedepunkt, Flüchtigkeit und Mischbarkeit [BRU57]. Zudem beeinflusst die jeweilige Temperaturbeständigkeit die Höhe der Kräfte. Mit zunehmender Temperatur nimmt auch die Molekülbeweglichkeit zu, woraus ein schlechter innerer Zusammenhalt und eine geringere Kohäsionsfestigkeit resultieren [PRÖ13], [DEL15]. Kohäsionskräfte sind demzufolge für die Viskosität, das Fließverhalten und die Festigkeit des unausgehärteten Materials verantwortlich [DEL15], [OTT17].

Wie auch bei den Adhäsionskräften, erfordert die Trennung chemischer Bindungskräfte eine höhere Dissoziationsenergie, als dieses bei den physikalischen Wechselwirkungen der Fall ist [LEN31], [ZEP91]. Die zur Erzeugung zweier neuer Oberflächen aufzubringende Arbeit (Kohäsionsarbeit) kann mittels der Gleichung (2) aus Kap. 2 ermittelt werden.

Die die Kohäsion beeinflussenden chemisch-physikalischen Grenzflächenreaktionen und deren Zusammenhang mit der maximal erreichbaren Verbundfestigkeit sind in Abbildung II, S.185 aufgezeigt.

## 4 Strukturelle Klebstoffe

Strukturelle Klebstoffe weisen im Vergleich zu anderen Klebstoff, wie z.B. elastischen oder semistrukturellen<sup>18</sup> Materialien, spezielle kohäsive und adhäsive Eigenschaften auf. Zum Beispiel verfügen sie über eine hohe innere Festigkeit durch ein stark ausgebildetes dreidimensionales molekulares Netzwerk [BAL04], [COM05], [KEL05]. Ihr Einsatzgebiet ist die Verbindung hochfester Materialien, wie sie unter anderem im Flugzeugbau Verwendung finden. In diesem Bereich sollen die strukturellen Klebstoffe erforderliche statische und dynamische Belastungen standhalten, sowie die Langzeitbeständigkeit für ein Flugzeugleben (> 20 Jahre) sicherstellen [HEN92]. Besonders hervorgehoben werden müssen die hohen mechanischen Eigenschaften, wie Zugscherfestigkeit, hohe Steifigkeit und das geringe Schrumpfungsverhalten während der Aushärtung [BAL04], [KEL05]. Dabei soll die Verbundfestigkeit von strukturellen Systemen für Luftfahrtanwendungen mindestens 30 MPa betragen [BAL04], [AIR15]. Als ein weiterer Vorteil dieses Klebstofftyps sollen auch die hohen Korrosionsbeständigkeiten und die hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien und Umwelteinflüssen Erwähnung finden [ABB10], [SAN11]. Zuletzt stellt die Temperaturbeständigkeit bei hohen als auch bei sehr geringen Temperaturen (-55 bis 140 °C<sup>19</sup>) [SIL10], [POC11], [AIR15] den Hauptgrund für die häufige Verwendung dieser Klebstoffe dar.

Neben den vielseitigen Vorteilen existieren auch Nachteile der strukturellen Klebstoffe. Dazugehören unter anderem Eigenschaften wie eine geringe Schälfestigkeit und Flexibilität [BAL04]. Das bedeutet, während überhöhter mechanischer Belastungen erfolgen keine bzw. nur geringe Übertragungen von Spannungsspitzen in angrenzende Bereiche [POC11]. Im Vergleich zu semistrukturellen Klebstoffen verhalten sie sich daher häufig spröde [SAN11]. Typische Bruchdehnungswerte liegen bei max. 70 % [HAB09], [FLE10], [MET16]. Werden fertigungstechnische Aspekte einbezogen, müssen neben den hohen Materialkosten auch die längen Aushärtezyklen und der Zeitraum bis zum Erreichen der Endfestigkeit von zwei bis sieben Tagen angeführt werden [BAL04].

Die wichtigsten Vertreter der strukturellen Klebstoffe sind Epoxide, Polyurethane, Phenolharze und Cyanacrylate [HUS96], welche als chemisch abbindende Reaktionssysteme durch Zufuhr von Wärme, Strahlung oder Kontakt mit einer Härterkomponente einer Vernetzungsreaktion unterliegen [COM05], [OTT17]. Des Weiteren lässt sich eine Unterteilung in warm- und kalthärtende Systeme vornehmen. Warmhärtende Klebstoffe erfordern eine Temperaturbeaufschlagung zur vollständigen Vernetzungsbildung [ONU08], [HAB09]. Kalt-härtende Materialien können zwar durch eine Temperung bei der Vernetzungsbildung unterstützt werden, härten aber vollständig bei Raumtemperatur innerhalb 24 Stunden [DEL15]. Warmhärtenden Systemen werden höhere Temperaturfestigkeiten, sowie höhere mechanische Eigenschaften zugeschrieben [SIL10], [POC11]. Zusätzlich kann eine Differenzierung in einkomponenten (1k)- und zweikomponenten (2k) Klebstoffe vorgenommen werden. 1k-Materialien werden auch als „blockierte“ Reaktionsklebstoffe bezeichnet [HAB09], da die chemische Reaktion zwischen dem Grundmaterial und dem Härter durch Tiefkühlung auf ca. -18 °C oder unter Verwendung gekapselter Inhaltstoffe [HEN92] verhindert werden kann. 2k-Klebstoffsysteme sind bei Raumtemperatur lagerfähig und reagieren chemisch bei Kontakt beider Komponenten [POC11]. Das Reaktionsprinzip der 2k-Klebstoffe wird in Kap. 4.1 erläutert.

<sup>18</sup> Semistrukturelle Klebstoffe: werden zum Ausgleich auftretender Spannungen eingesetzt und weisen hohe Bruchdehnungen (70-400 %) aber nur geringe Klebfestigkeiten auf (<10 MPa) [RAS12], [MET15].

<sup>19</sup> Die Temperatureinsatzbereiche struktureller Klebstoffe sind abhängig von dem Ort des Einsatzes. Grundsätzlich liegt der angegebene Dauereinsatzbereich zwischen -55°C und 140°C. Kurzzeitig sollen Temperaturen von bis zu 260°C ertragen werden [SAN11].

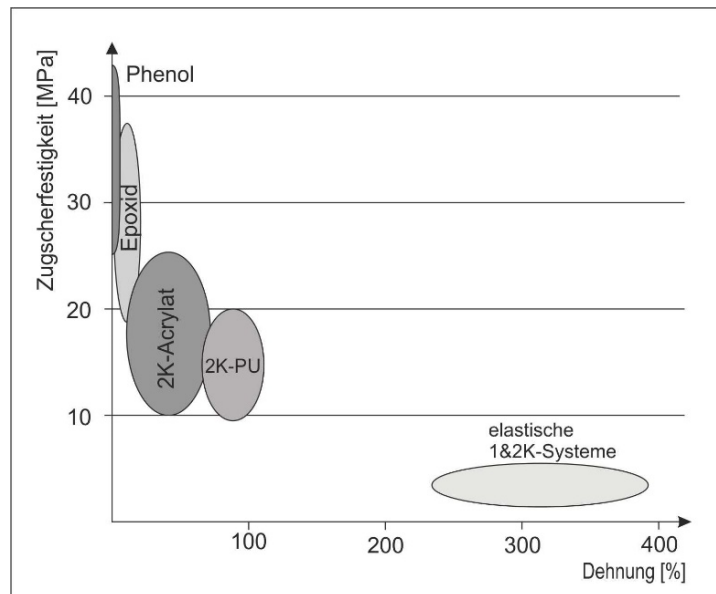


Abb. 79 Zugscherfestigkeit und Verformbarkeit verschiedener struktureller Klebstoffe, in Anlehnung an [RAS12]

Bei der Auswahl eines geeigneten Klebstoffs gilt es, neben den gewünschten mechanischen Eigenschaften auch die zugefügten Additive zu berücksichtigen. Das Grundmaterial enthält oftmals Beschleuniger, Reaktivverdünner, Plastifizierer und Füllstoffe [SAN11], welche die physikalischen Wechselwirkungen und chemischen Reaktionen mit den Fügepartnern beeinträchtigen können. Füllstoffe, z.B. in Form von Silizium-, Kalziumkarbonat, Kalk oder Glaskügelchen werden überwiegend zum Zweck der Kosteneinsparung eingesetzt [HEN92], [GIE01], [KEL05]. Außerdem eignen sich Füllstoffe für die Erhöhung der Temperaturbeständigkeit, der thermischen Leitfähigkeit, der Verringerung des aushärtungsbedingten Materialschrumpfs, sowie zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur des Klebstoffs [SAN11]. *F. Mittrop* führt an, dass Füllstoffe auch in der Lage sind die Klebfestigkeit zu verändern [MIT61]. Dagegen erklärt *M. Rasche*, dass die Adhäsionseigenschaften durch Füllstoffe nicht beeinträchtigt werden, da die Benetzung der Füllstoffpartikel einem Kontakt zwischen Füllstoff und Fügepartner entgegenwirkt [RAS12]. Um eine charakteristische minimale Klebschichtdicke sicherzustellen, weisen die in Epoxidklebstoffen enthaltenen Füllstoffe Partikelgrößen von 50-350 µm auf [KEL05]. Besonders hervorzuheben ist der Aspekt, dass Füllstoffe das Benetzungs- und Fließverhalten eines Klebstoffs sichtbar beeinflussen [SAN11]. Bei den durchgeführten Untersuchungen konnten für einen identischen Klebstoff mit/ohne Füllstoffzusatz sogar Unterschiede in den polaren und dispersen Anteilen der Oberflächenenergien ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Kap. 5.1.2 angeführt.

Des Weiteren stellt die Dicke der verwendeten Klebschicht einen wichtigen Faktor dar. Eine ungleichmäßige Klebschichtdicke führt zu erhöhten Schälbelastungen in den Überlappungsenden und reduziert die erreichbare Verbindungsfestigkeit [DUN10], [BLA11]. Je dicker die Klebschicht, desto höher ist die Gefahr der Blasenbildung im Material sowie das Auftreten interner Spannungen. Auf der anderen Seite führt eine höhere Schichtdicke zu einer steigenden Bruchfestigkeit, welche bis zum Erreichen eines Maximalwertes zunimmt [DAV05]. Dagegen weisen dünne Klebschichten geringe Verformbarkeiten auf, woraus Ablösungs- und Enthaftungsvorgänge resultieren können [DUN10], [RAS12]. Insgesamt bedeutet dieses eine Verminderung der Tragfähigkeit der Klebverbindung [RAS12]. Letztendlich wird die tatsächliche Schichtdicke durch die Geometrie der Fügepartner bzw. Prüfkörper vorgegeben [DAV05]. Kap. 7.1 beinhaltet weitere Zusammenhänge zwischen Klebschichtdicke und Haftqualität.

Da sich die vorliegende Arbeit möglichst nah an den Anforderungen der Luftfahrtindustrie orientiert, werden die Schichtdicken im Rahmen der Spezifikationen von Airbus sowie dem Department of Defence der US Army [DEP02] zwischen 100 und 300 µm gewählt (typische Klebschichtdicken liegen zwischen 100 bis 390 µm) [HEN92], [DEP02]. Außerdem werden bezogen auf die derzeitigen Anforderungen ausschließlich 2k-kalthärtende, pastöse Epoxidharzklebstoffe untersucht.

## 4.1 Reaktionsprinzip

Die verwendeten Epoxidharzklebstoffe reagieren über die Polyadditionsreaktion. Die Härtungsgeschwindigkeit der Reaktion wird vom chemischen Aufbau des Härter (Amin) bestimmt [HEN92] und ist in Abb. 80 aufgezeigt.

Zunächst übernimmt ein aktives Wasserstoffatom das Aufbrechen der Bindung (1) zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, das heißt, zwischen der Epoxidgruppe des Harzes (A) und dem aminischen Härter (B). Dabei lagern sich das aktive Wasserstoffatom an den Sauerstoff (2) und der aminische Härter (3) an ein Kohlenstoffatom an. Nach dem Kontakt der Epoxidgruppe mit dem Wasserstoffatom beginnt der Abbindemechanismus unter Bildung von OH-Gruppen (Hydroxylgruppen) [HEN92], [HOF15].

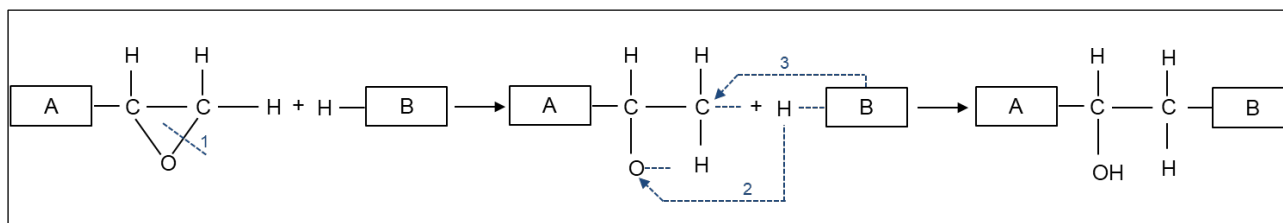


Abb. 80 Reaktionsmechanismus des Epoxidharzklebstoffs, angelehnt an [HAB09], [HAB12]

Der Reaktionsmechanismus kann durch Temperaturveränderungen gezielt gesteuert werden. Die Hydroxylgruppe der Epoxidkomponente beteiligt sich erst oberhalb von 65°C an weiterführenden Vernetzungsreaktionen. Eine thermische Nachbehandlung kann also infolge eines höheren Vernetzungsgrades die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) erhöhen, sowie die mechanischen Eigenschaften positiv beeinflussen [HAB09].

Je mehr OH-Gruppen im ausgehärteten Klebstoff enthalten sind, desto stärker ausgeprägt ist die Haftfestigkeit zum Fügepartner [HEN92]. Diese Erklärung des Adhäsionsphänomens beruht auf der thermodynamischen Benetzungstheorie und schreibt insbesondere den physikalischen Bindekräften (hier: Wasserstoffbrückenbindungen) den Haftungserfolg zu [ZEP91], [HEN92], [PAC11].

Weiterhin spielt die Einhaltung des stöchiometrischen Mischungsverhältnisses zwischen Klebstoff und Härterkomponente eine wichtige Rolle. Bei einem Ungleichgewicht tritt entweder eine unvollständige Aushärtung oder eine beschleunigte Reaktion mit einhergehender Materialsprödigkeit auf [POC11]. Auch die Störung des stöchiometrischen Gleichgewichts durch extern eingebrachte funktionelle Plasma-Gruppen kann sowohl die Härtungsreaktion beeinträchtigen als auch spätere mechanische Kennwerte der Klebverbindung verändern. Dieser Zusammenhang wird ab Kap. 5.1.4 diskutiert.

## 4.2 Verwendete Klebstoffe

Als Alternative zu den herkömmlichen, in der Luftfahrtindustrie eingesetzten einkomponentigen, warmhärtenden Epoxidharzklebstoffen, kommen in der vorliegenden Arbeit zwei zweikomponentige, kalthärtende Epoxidsysteme auf Aminbasis zum Einsatz. Die Auswahl der beiden Klebstoffe richtet sich nach den Anforderungen an deren mechanische Eigenschaften, unter anderem der Zugscherfestigkeit und der Bruchzähigkeit ( $G_{IC}$  und  $G_{IIC}$ ). Des Weiteren sind die Verarbeitungsbedingungen wie Topfzeit, Viskosität und besonders die Aushärtebedingungen von großer Bedeutung.

Eine lange Topfzeit ermöglicht die Aufbringung auf großflächige Bauteile und eine geeignete Viskosität erlaubt einen homogenen, blasenfreien Auftrag. Gerade für großflächige Bauteile ist eine Aushärtung des Klebstoffs bei Raumtemperatur wünschenswert, zumal die Kosten- und Zeiteinsparungen durch fehlende Ofen- bzw. Autoklavprozesse von primärer Wichtigkeit sind. Kurze Temperungszeiten für das Erreichen der Klebstoff-Endfestigkeit sind jedoch tolerierbar.



### Abschnitt III

Nach Abstimmung mit Airbus Defence and Space GmbH, sowie Airbus Operations GmbH wurde ein Klebstoff eines derzeit noch nicht luftfahrtzertifizierten Klebstoffherstellers ausgewählt und bezüglich der genannten Anforderungen getestet. Dabei unterstützte der Klebstoffhersteller durch Bereitstellung des Klebstoffs als gefüllte und ungefüllte Variante und ermöglichte firmeninterne Diskussionen zu enthaltenen Füllstoffen und denkbaren chemisch-physikalischen Wechselwirkungsvorgängen der Klebstoffbestandteile mit funktionellen Gruppen der Fügepartner-Grenzflächen.

Abb. 81 stellt die Eigenschaften des untersuchten Klebstoffs A mit einem bereits luftfahrtzertifizierten Klebstoffs gegenüber (Klebstoff B). Dieser Klebstoff wird bei allen durchgeführten Versuchen als Referenz getestet, um dem Hersteller von Klebstoff A die Gelegenheit zu bieten, seine Material gemäß den derzeitigen Luftfahrtanforderungen zu optimieren.

Für die mechanischen Prüfungen wird Klebstoff A ausschließlich in der Füllstoff enthaltenden Variante getestet. Bei dem ungefüllten Material handelt es sich um ein unverkäufliches Muster, welches den Einfluss der zugesetzten Füllstoffe auf Diffusionsvorgänge und Veränderungen der Oberflächenenergie sichtbar machen soll (Kap. 5.1.2).

Materialkennwerte der untersuchten Klebstoffe*		
	Klebstoff A (nicht zertifiziert)	Klebstoff B (mit Zertifizierung)
Dichte (Komponente A/B) [g/cm <sup>3</sup> ] A= Grundwerkstoff; B= Härter	1,16/ 1,41	1,2/ 1,0
Mischungsverhältnis nach Gewicht (A:B)	1,65:1	100:43
Viskosität (A/B) [Pas]	250/40	80-100/ 10-15
Temperatureinsatzbereich [°C]	-40 bis +180	bis 140
Glasübergangstemperatur [°C]	126	122
Verarbeitungszeit (100 g Ansatz) [min]	40	100-120
Aushärtezeit bei RT [h]	7	6
bei 60°C im Ofen [min]	~ 30	~ 30
mechanische Kennwerte angegeben für Al/Al		
E-Modul [MPa]	3.300	1.600
Zugscherfestigkeit [MPa]	32	> 25
Zugfestigkeit [MPa]	46	40
Bruchzähigkeit (G <sub>IC</sub> ) [MPa] <sup>1</sup>	-	490
* alle Werte bei Raumtemperatur angegeben		

Abb. 81 Materialkennwerte der untersuchten Klebstoffe A und B, aus SDS entnommen

<sup>1</sup> Der Hersteller des zertifizierten Klebstoffs gibt die Werte der Bruchzähigkeit nach DIN ISO 6721 in [MPa] für den amerikanischen Markt an. Die Ergebnisse der DCB/ENF-Versuche werden in J/m<sup>2</sup> angegeben, um sie mit einschlägiger Literatur vergleichen zu können.



## 4.3 Klebstoffalterung

Die Eigenschaften von Klebverbindungen verändern sich im Laufe der Zeit, woraus sich eine Verminderung der Klebqualität- und Zuverlässigkeit bis hin zu einem vollständigen Verlust der Klebstoffhaftung ergeben kann [RAS12]. W. Schatt definiert zeitabhängige und fortschreitende, irreversible als auch reversible Eigenschaftsänderungen von Werkstoffen als Alterungsprozess [SCH83], welcher vielfältige Eigenschaftsveränderungen, wie Rissbildungen, Materialabtrag, Versprödungen sowie reduzierte Festigkeitswerte mit sich bringt [EYE08], [BRO12a]. Die schädigende Wirkung von Umwelteinflüssen, u. a. Feuchtigkeit, Wärme und Strahlungsenergie ist dabei abhängig von der Art und Geometrie der Klebung, der Materialzusammensetzung, der Güte der Fügung und den äußeren mechanischen Belastungen [HAB09], [BRO10]. Alterung tritt neben Ursachen wie Nachhärtungsvorgängen und Reaktionen mit umgebenden Medien [RAS12], überwiegend in Folge von Wasser- bzw. Feuchtigkeitsaufnahme auf. Daher gilt dieser Prozess auch als Hauptauslöser der schlechten Langzeitbeständigkeit geklebter Verbindungen [HAB09], [ASH11], [BRO12a], [RAS12]. Eine Feuchtigkeitsaufnahme stellt nicht nur in Klebstoffen, sondern auch in Faser-Matrix-basierten Fügepartnern einen starken Materialschädigungseffekt dar. Besonders die Grenzflächenbereiche zwischen Klebstoff und CFK, sowie zwischen Faser und Matrix sind von der Feuchtigkeitsaufnahme betroffen. Hier führt das Aufbrechen der chemischen Verbindungen zu gravierenden Einbußen der mechanischen Eigenschaften [DEC86], [HEN92], [BUN05].

Anzumerken ist, dass Faserverbunde in Abhängigkeit von ihrer Faserorientierung die Feuchtigkeitsaufnahme der Matrix in unterschiedlichem Maße unterstützen. Parallel zur Faserrichtung, bei  $0^\circ$  und  $\pm 45^\circ$ , ist diese zum Beispiel ausgeprägter als senkrecht dazu ( $90^\circ$ ). Die Ursache dafür liegt in einer verstärkten Kapillarwirkung in  $0/\pm 45^\circ$ -Richtung [SAL00], [BUN05], [BRO12b]. Das aufgenommene Wasser besetzt das freie vorhandene Volumen der Matrix und erleichtert die Diffusion des Wassers zwischen den Molekülketten [RAS12]. Es kommt zu einer Abnahme des Matrixmoduls [TSO12], einer Reduzierung der Glasübergangstemperatur und dementsprechend geringeren Festigkeitseigenschaften des Verbundwerkstoffs [BRO12b], [TSO12].

Da in der vorliegenden Arbeit jedoch die Alterungsvorgänge in strukturellen Klebstoffen und ihren Grenzflächen im Vordergrund stehen, werden die oben genannten Aspekte der Alterung des reinen CFK-Materials nicht weiter vertieft und können den genannten Quellen [SAL00], [BAL04], [BUN05], [BRO12b], [TSO12] entnommen werden.

Grundsätzlich kann die Klebstoffalterung in physikalische und chemische Alterungsvorgänge unterschieden werden. Zu der physikalischen Alterung zählen die Vorgänge der Plastifizierung, des Anquellens (hygroskopische Ausdehnung), sowie die allgemeine Schwächung der Grenzflächenverbindung [SAL00], [ASH11], [KUM12], [MOO14]. Eine Plastifizierung, also eine Absorption von Feuchtigkeit [KAT11], [TSO12], führt zu einer Zunahme der Anzahl von Hydroxylgruppen im Material [GAR88] und eine dadurch bedingte Zerstörung der Makromolekül-Vernetzungen [SAL00], welche wiederum die anschließende Wasseraufnahme begünstigt [DAO09]. I.A. Ashcroft führt an, dass besonders die Van-der-Waals-Kräfte der Grenzflächenregion geschwächt werden [ASH11]. Als Konsequenz dieser stattfindenden Abbaureaktionen ergeben sich verringerte mechanische Eigenschaften der Klebschicht, wie z.B. Scherfestigkeit, Steifigkeit und Bruchzähigkeit [SWA99], [TSE13], [FER15], [TSO12]. Der Vorgang der Plastifizierung durch die Absorption von Feuchtigkeit ist bis zu einem bestimmten Grad der Wasseraufnahme ( $< 65\%$ ) [ASH11] reversibel. Dieses konnte durch I.A. Ashcroft sowie J. Comyn im Rahmen ihrer Untersuchungen belegt werden [ASH11]. Finden jedoch zusätzlich Umordnungsvorgänge an der Phasengrenze statt, bleiben diese als irreversibel bestehen [SIL10]. Gleichzeitig treten eine Zunahme der Kristallinität und eine dadurch bedingte Versprödung des Klebstoffs auf [SWA99], [BUN05].

Außerdem ist zu erwähnen, dass unter gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff die alterungsbedingten Schädigungen verstärkt werden. Dieser Vorgang der Thermooxidation [BRO12b], [KUM12], [MET16] gilt nicht

### Abschnitt III

nur für die beschriebene Feuchtigkeitsaufnahme, sondern auch für die weiteren in Abb. 82 erwähnten Alterungsmechanismen.

Unter chemischen Alterungsvorgängen werden jegliche Arten von Wechselwirkungen verstanden, die zu Ab- oder Umbauvorgängen der chemischen Verbindungen führen und darüber die Materialeigenschaften hinsichtlich ihrer optischen und/oder mechanischen Eigenschaften irreversibel verändern [SIL10]. Diese können durch Verunreinigungen, durch prozessinterne Trennmittel oder durch von außen eingebrachte chemische Substanzen initiiert werden [BAL04], [SIL10], [BRO12b]. Häufig fungieren eingebrachte Chemikalien als Auslöser von physikalischen Alterungsvorgängen [DAO09], was dazu führt, dass die physikalischen Mechanismen als dominierend angesehen werden können [KUM12], [MOO14].

Weiterhin wird das Alterungsverhalten durch Parameter wie Expositionszeit, Luftfeuchtigkeit, Temperaturwechselbelastungen und Aushärtegrad bestimmt [SAL00], [WAN06], [ASH11], [KUM12], [TSE13]. Ein geringerer Aushärtegrad begünstigt schnellere und intensivere Alterungsvorgänge [DAO09].

Abb. 82 erlaubt einen allgemeinen Überblick über die Alterungsprozesse in Klebverbindung, Fügepartner und deren gemeinsamer Grenzfläche. Die Darstellung zeigt die wichtigsten chemisch-physikalischen Alterungsmechanismen auf, gibt jedoch keine vollständige Auflistung der Wechselwirkungsreaktionen wieder. Da das Hauptaugenmerk der durchgeführten Untersuchungen auf plasmainduzierten Grenzflächenreaktionen zwischen Klebschicht und CFK liegt, werden diese, im speziellen Anwendungsfall auftretenden Alterungsmechanismen anschließend diskutiert. Die Alterung der plasmaaktivierten CFK-Klebverbindungen wird in Anlehnung an die Airbus-Spezifikation für strukturelle Klebstoffe [AIR15] für 1000 h bei 70°C und 85 % relativer Luftfeuchte vorgenommen. Die Ergebnisse sind Kap. 5.2.2 zu entnehmen.





QUERSCHNITT DER KLEBUNG	ALTERUNG	MECHANISMUS	EINFLUSS AUF HAFTFESTIGKEIT
① 	<b>Klebstoffalterung</b>	Wassereinlagerung Versprödung durch UV	a b
② 	<b>Grenzschichtalterung</b>	Hydrolyse chem. Bindungen Hydratation Korrosion an Grenzschicht Blasenbildung Diffusion adhäsionsmindernder Bestandteile Einwirken von UV Veränderung der Weak Boundary Layers	a a c c a b a
③ 	<b>Fügteilalterung</b>	Versprödung Wassereinlagerung Änderung des Kristallisationsgrades	a a a
④ 	<b>Eigen- und Wärmespannungen</b>	Mechanische Belastung	a
Legende: a) mindert Haftfestigkeit b) mindert od. zerstört Haftfestigkeit c) zerstört Haftfestigkeit			

Abb. 82 Übersicht über Alterungsmechanismen in Klebverbindungen, angelehnt an [SWA99], [RAS12]

Alterungsvorgänge in bzw. an plasmabehandelten CFK-Materialien werden hauptsächlich durch die nachfolgend genannten Mechanismen herbeigeführt, wobei der Aspekt der Feuchtigkeit bereits erläutert wurde. Weitere nennenswerte chemisch-physikalische Alterungsprozesse sind neben der Temperatur, das Auftreten von Diffusionsreaktionen, Oxidation, sowie Einflüsse von plasmainduzierten UV-Strahlen.

### **Temperatur:**

Erhöhte Temperaturen stellen nach der Feuchtigkeitsaufnahme den zweithäufigsten Grund für Alterungsprozesse von Werkstoffen dar [BRO12b]. Ausgelöst durch die vermehrte Absorption von Feuchtigkeit bei ansteigenden Temperaturen, treten irreversible chemische Degradationsvorgänge in den Vordergrund [SIL10], [RAS12]. Neben dem Anstieg der Absorptionsrate, beeinflusst die Temperaturerhöhung ebenso das Diffusionsverhalten in das Materialinnere [TSO12]. Als Folge davon finden Oxidations-, Kettenabbaureaktionen und Kriechprozesse statt, welche die mechanischen Eigenschaften deutlich reduzieren [BRO12a], [BRO12b]. Im CFK-Material kommt es zur Abnahme der interlaminaren Scherfestigkeit (ILS)<sup>20</sup>, wodurch die Haftfestigkeit zur Klebschicht stark beeinträchtigt wird [SIL10]. Verändert sich der Temperaturausdehnungskoeffizient im Klebstoff, resultieren daraus Veränderungen des elastisch-plastischen Verformungsverhaltens [HEN92].

### **Diffusion:**

In den Klebstoff und dessen Grenzschicht eindiffundierendes Wasser reagiert mit den hydrolysierbaren Verbindungen des Materials. Wie anhand der Wasseraufnahme bei Faserverbunden erläutert, begünstigt die Kapillarwirkung die Aufnahme von Wasser, wodurch es zu Blasenbildungen an der Klebstoffoberfläche kommen kann [BUN05], [BRO12b], [POC12]. Besonders bereits bestehende Mikrorisse in der Klebschicht sind anfällig für diese kapillarbedingte Wasseraufnahme und somit häufig verantwortlich für die schlechte Langzeitbeständigkeit der Verklebung [BRO12a]. Die Diffusionsrate ist abhängig von der Größe der diffundierenden Bestandteile und der Größe der Poren zwischen Klebstoff und Fügepartner-Grenzfläche. Das bedeutet, die Porosität des Materials bestimmt die Absorptionsrate und die Höhe der Feuchtigkeitssättigung [BRO10]. Sowohl Moleküle als auch Molekülsegmente [BIS93] können in das freie Volumen der Polymere hineindiffundieren, wobei kleine bzw. kürzere, leichter diffundieren als größere und längere Bestandteile [BRO10]. Schon im Jahr 1978 stellten *H.G. Carter* und *G. Kibler* ein Modell auf, in dem sie beschrieben, dass durch Diffusion in das Polymer gelangte Wasser entweder frei und ungebunden oder an das Polymer gebunden, vorliegen kann [CAR78], [ASH11]. Durch Absorption ausgelöste Quellvorgänge des Materials sind bis zu einem bestimmten Feuchtegehalt reversibel [COM05b], [BRO10], [ASH11]. Es ist davon auszugehen, dass im Klebstoff enthaltenen Additive oder durch Vernetzungsreaktion entstehende chemischen Gruppen, wie z.B. Amine oder Ammoniak-Verbindungen, die Degradationsvorgänge im Klebstoff stärker vorantreiben, als dieses durch eine Feuchtigkeitsaufnahme der Fall ist [DEC86], [DIL10]. Dabei steht das Diffusionsverhalten eines Werkstoffs stets in Relation mit der Höhe der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur [BUN05]. Je höher diese beiden Parameter sind, desto ausgeprägter sind auftretende Diffusionsprozesse und deren Reaktionskinetik [SAL00].

### **Oxidation:**

Grundsätzlich gilt, dass oxidationsbedingte Alterungsprozesse von der Höhe des Anteils des vorhandenen Sauerstoffs bestimmt werden. Eine Plasmabehandlung mit zusätzlich eingebrachtem Sauerstoff führt zu einem erheblichen Anstieg der Oxidationsprozesse im Werkstoff und an dessen Grenzflächen. Tritt ferner noch eine thermische Belastung auf, wird dieser Effekt weiter verstärkt [BRO10], [BRO12b]. Der vorhandene Sauerstoff kann im Rahmen von Diffusionsprozessen in das Materialinnere gelangen, um dort mit oxidativen Bestandteilen wie Peroxiden, Füllstoffen und Härter-Komponenten zu reagieren [BRO12b]. Außerdem fungiert Sauerstoff in Polymerisations- und Abbauprozessen als Initiator [SIL11]. Die Höhe der Aufnahme dieser reaktiven Spezies ist abhängig von der Permeabilität des Klebstoffs und dessen Fügepartner [WU82], sowie dem Weg, den die Sauerstoff-Moleküle zur Durchdringung des Werkstoffs zurücklegen [SIL11]. Eine aktivierte Fügepartneroberfläche bedeutet einerseits eine verbesserte Haftfestigkeit durch chemi- und physisorptive Vorgänge an den Grenzflächen, bietet andererseits aber eine größere Angriffsfläche für oxidative Abbaureaktionen und damit einhergehenden Enthaftungserscheinungen.

<sup>20</sup> ILS: Die interlaminare Scherfestigkeit ist die ermittelte maximale Schubspannung, die in der Faser zum Zeitpunkt des ersten Versagens auftritt. Im Rahmen von 3- oder 4-Punkt-Biegeprüfungen wird der Widerstand gegen die interlaminare Scherbeanspruchung parallel zu den Laminatlagen bestimmt, wodurch Aussagen über die Faser-Matrix-Anbindung möglich sind [PSM17], [ZWI17].

**UV-Strahlung:**

UV-Belastungen können neben der Sonneneinstrahlung der Umgebungsatmosphäre auch durch Plasmabehandlungsprozesse hervorgerufen werden. Die ADP-Behandlung bringt auf Grund der auftretenden Wellenlängen im Bereich von 280-400 nm einen hohen Anteil an UV-Strahlung mit sich. Die in CFK und Klebstoff enthaltenen funktionellen Gruppen absorbieren die UV-Strahlung, woraus sich freie Radikale ergeben, die die C-H-Bindungen in Polymerketten aufbrechen können [BRO10]. Als Resultat treten chemisch-physikalische Materialveränderungen auf [BRO10], [BRO12b]. Die freien Radikale können infolge ihrer hohen Instabilität noch lange nach Beendigung der UV-Exposition Kettenbrüche initiieren und somit langsame Alterungsvorgänge auslösen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff bilden sich zusätzlich Hydroxyperoxide aus [BRO12b], auf welche bereits in Abschnitt I, Kap. 4.4.5 eingegangen wurde.

Die hier diskutierten Alterungsmechanismen sollten immer im Zusammenhang zueinander betrachtet werden und auch mögliche Wechselwirkungsvorgänge dürfen nicht außer Acht gelassen werden. Zudem verstärken zeitgleich auftretende mechanische Spannungen die Materialalterung und können für ein unerwartetes Versagen der Fügeverbindung verantwortlich sein [RAS12].

## 5 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Abschnitt I und II werden im Folgenden, die beiden ausgewählten Klebstoffe A und B hinsichtlich ihrer Eignung als strukturelle Klebstoffe für ADP-behandeltes RTM6-CFK betrachtet. Im Rahmen dieser Versuche gliedern sich die Untersuchungen in zwei Bereiche. Zunächst wird auf die auf den Oberflächenenergiemessungen basierenden Diffusionsergebnisse eingegangen (Kap. 5.1) und anschließend erfolgt die Ergebnisdiskussion der mechanischen Prüfverfahren (Kap. 5.2). Kapitel 5.2.5 erläutert den Zusammenhang zwischen der Oberflächenenergie, den Diffusionswechselwirkungen sowie den mechanischen Kennwerten und stellt anhand einschlägiger Literatur die Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf die Haftfestigkeit von CFK-Klebverbindungen dar. Eine Übersicht über beide Versuchsbereiche gibt Abb. 83 wieder.

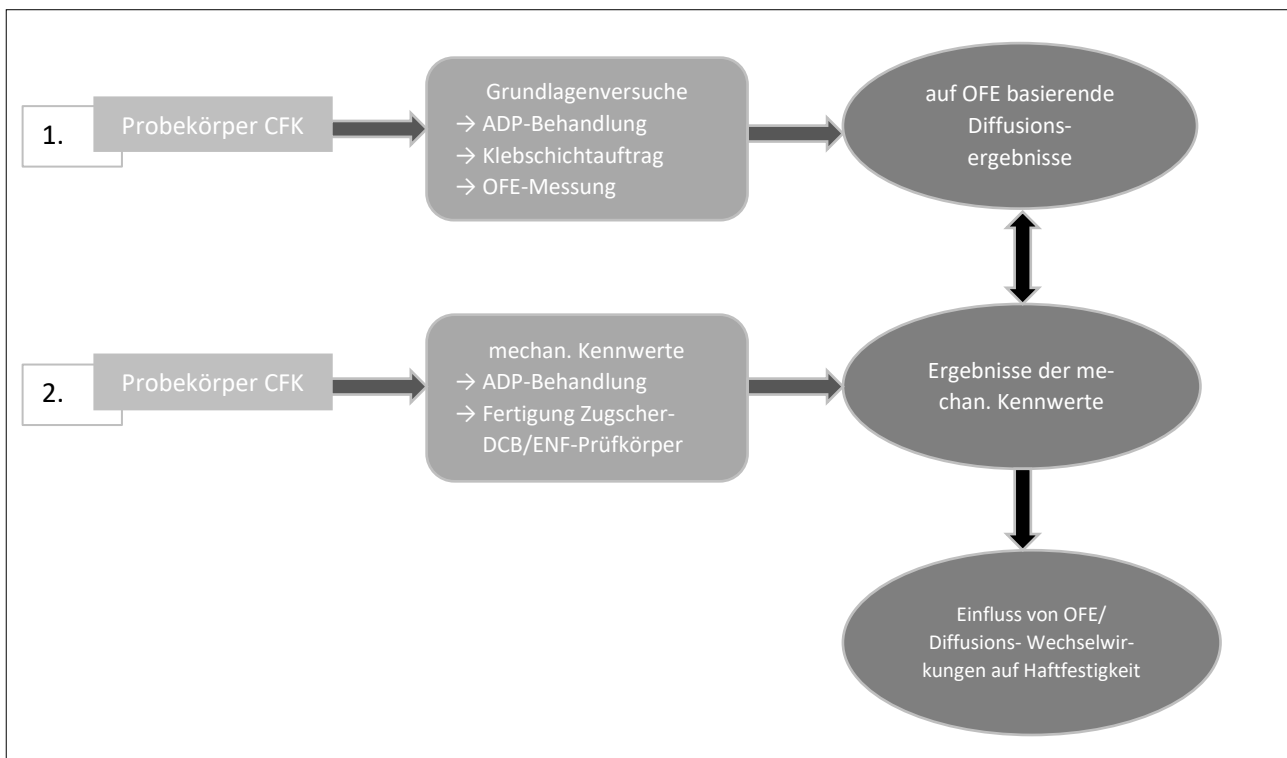


Abb. 83 Unterteilung der Versuche in Grundlagenuntersuchungen und mechanische Kennwerte

Nach Rücksprache mit Experten verschiedener naturwissenschaftlicher Disziplinen existiert derzeit kein geeignetes Verfahren, um Diffusionsvorgänge in amorphen, ausgehärteten bzw. teilausgehärteten Polymeren sichtbar machen zu können. Dazu bedarf es der Entwicklung eines neuen Verfahrens unter Zusammenarbeit verschiedener wissenschaftlicher Fachbereiche. Um die Ergebnisse der auf der Oberflächenenergie ermittelten Diffusionsphänomene zu untermauern, werden ergänzend Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und ATR-Infrarot-Spektroskopie-Messungen (ATR-IR) durchgeführt (Kap. 5.3), mit dem Ziel, im Rahmen dieser Elementanalysen eine Bestätigung des aufgestellten Diffusionsmodells zu erhalten (Kap. 5.1.3).

## 5.1 Nachweis der Diffusion über die Kontaktwinkelmessung

Da die Oberflächenenergie keine direkte Messmethode für die Diffusion von funktionellen Gruppen durch amorphe Polymere darstellt, wird diese hier als Anhaltspunkt für stattfindende Diffusionsvorgänge herangezogen. Dazu werden im Anschluss an die ADP-Behandlung von CFK-Prüfkörpern, Klebschichten mit unterschiedlichen Schichtdicken (Kap. 5.1.1) mittels Schablonen auf das CFK aufgebracht (Abb. 84). Dieser Vorgang soll das Benetzungsverhalten des Klebstoffs bei den späteren mechanischen Untersuchungen möglichst genau nachbilden und Rückschlüsse über das Adhäsionsverhalten hinsichtlich Poren- und Schlierenbildung erlauben.



Abb. 84 Herstellung der Klebschichten zur Ermittlung der OFE

Es ist davon auszugehen, dass die „überaktivierte“ CFK-Oberfläche nicht allen funktionellen Gruppen einen freien Oberflächenplatz bieten kann und sich daher die freien Atome und funktionellen Gruppen einen Bindungspartner in der Klebstoffschicht suchen. Es treten chemisch-physikalische Wechselwirkungen als auch Diffusionsprozesse im Grenzschichtbereich sowie im Klebstoffinneren auf. Dieses Phänomen wird schematisch in Abb. 85 verdeutlicht und zusätzlich in Kap. 5.1.4 diskutiert. An der Oberfläche der Klebschicht ließen sich in Abhängigkeit von der aufgetragenen Schichtdicke im Laufe der Zeit Veränderungen der polaren und dispersen Oberflächenbestandteile über Kontaktwinkelmessungen wahrnehmen, welche bei nicht plasma-behandeltem CFK-Klebstoff-Proben nicht auftraten. Weitere Parameter, die für die Veränderung der OFE der Klebschicht verantwortlich sein könnten, wurden ausgeschlossen. Die diesbezüglichen Erkenntnisse werden in den nachfolgenden Kapiteln dargestellt, wobei die Ergebnisse als „auf OFE resultierende Diffusionsergebnisse“ angeführt werden.

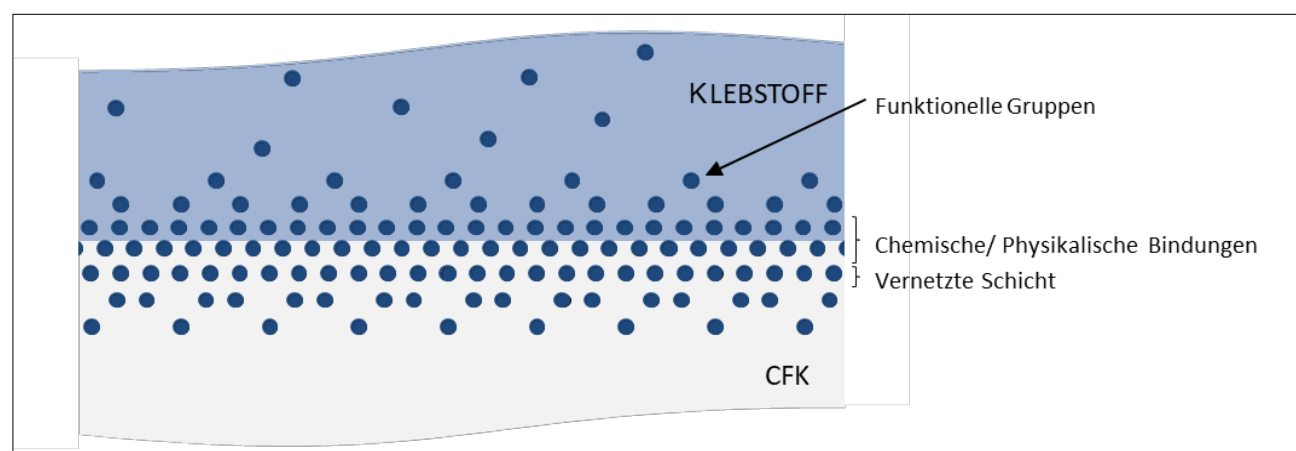


Abb. 85 Diffusionsschema der funktionellen Gruppen von der CFK-Oberfläche durch Klebschicht

## 5.1.1 Einfluss der Schichtdicken 160-1000 $\mu\text{m}$

Im Bereich der Luft-und Raumfahrtanwendungen wird mit Klebschichtdicken zwischen 100 und 390  $\mu\text{m}$  gearbeitet [HEN92], [DEP02], [AIR15]. Daher wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Klebschichten mit Dicken von 160 – 200 – 300  $\mu\text{m}$  ausgewählt. Ergänzend zu diesen herkömmlichen Schichtdicken sollte die untersuchte 1000  $\mu\text{m}$  Schicht einen möglichen Unterschied bezüglich des Diffusionsverhaltens funktioneller, polarer Plasma-bzw. Klebstoffbestandteile aufzeigen. Da stattfindende Diffusionsvorgänge maßgeblich an der Haftqualität eines Klebstoffs am Fügepartner beteiligt sind [RAS12], fungieren die auf der Oberflächenenergie basierenden Diffusionsmessungen als Grundlagenversuche für die Ermittlung der mechanischen Haftfestigkeit. Nach *I. Langmuir* kann die OFE als Anhaltspunkt dienen, um vorhandene aktive Molekülgruppen oder Rest-Valenzen von Atomen zu quantifizieren, welche während ihres Diffusionsprozesses nicht im Inneren einer Materialschicht gebunden wurden [LAN16].

### 5.1.1.1 Klebschichtdicke 160 $\mu\text{m}$

Die Klebschichtdicke von 160  $\mu\text{m}$  wurde für beide *Klebstoffe*, *A* und die Referenz *B* (das bereits luftfahrtzertifizierte Material) untersucht. Abb. 86 und Abb. 87 zeigen jeweils die unbehandelten CFK-Prüfkörper im Vergleich zu den mit Plasma in Kontakt gekommenen Klebschichten. Da dieser Kontakt des Klebstoffs nur indirekt über das CFK erfolgt, wird im Weiteren von einer „indirekten Plasmaaktivierung“ gesprochen.

Für beide Klebstoffe wurden die Oberflächenenergien bis zu 10 h nach erfolgter Klebstoffaufbringung auf die aktivierten Prüfkörper ermittelt. Der maximal erreichbare Wert der OFE wurde von beiden Klebstoffen nach 7h erreicht. Die gemessenen Referenzwerte (ohne Plasma) sind für *Klebstoff A* und *B* weitgehend identisch und werden hier als zusammengefasster Wert mit der OFE von  $34,35 \pm 0,34$  mN/m angeführt. Da der Fokus dieser Versuche auf den polaren Oberflächenbestandteilen liegt, heben die dargestellten Diagramme die Veränderung des polaren Anteils unter Angabe des prozentualen Anstiegs, im Vergleich zu plasma-unbehandeltem Material hervor. Wie daraus hervorgeht, weisen beide Klebstoffe bezüglich der Gesamt-OFE als auch der einzelnen Bestandteile vergleichbare Werte auf, woraus sich ein Anstieg des polaren Anteils um 312 % ergibt.

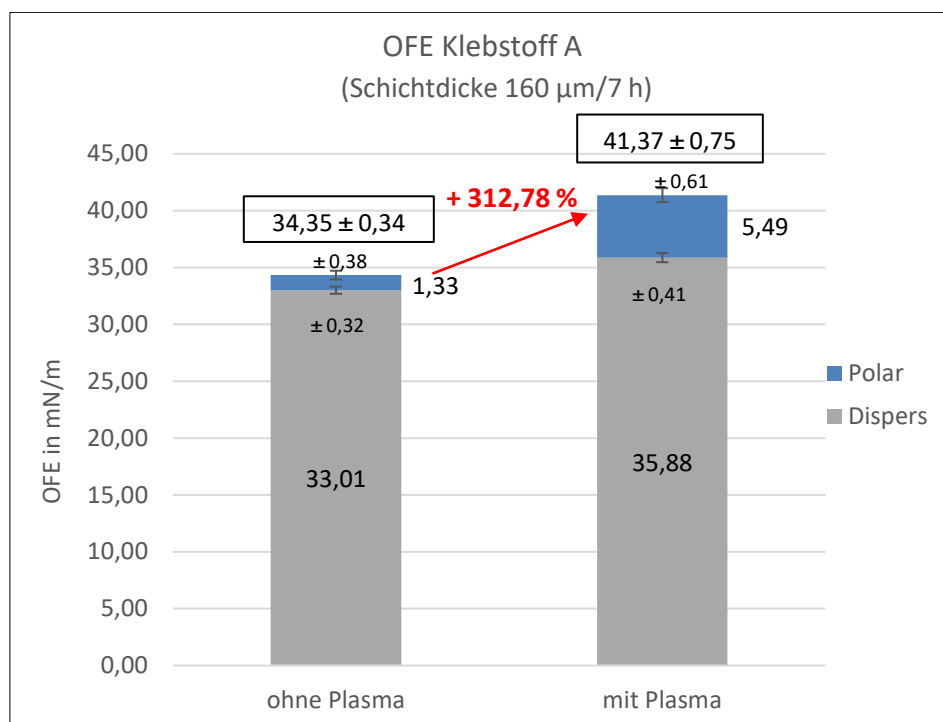


Abb. 86 Klebstoff A: Aus OFE resultierendes Diffusionsmaximum bei 160  $\mu\text{m}$



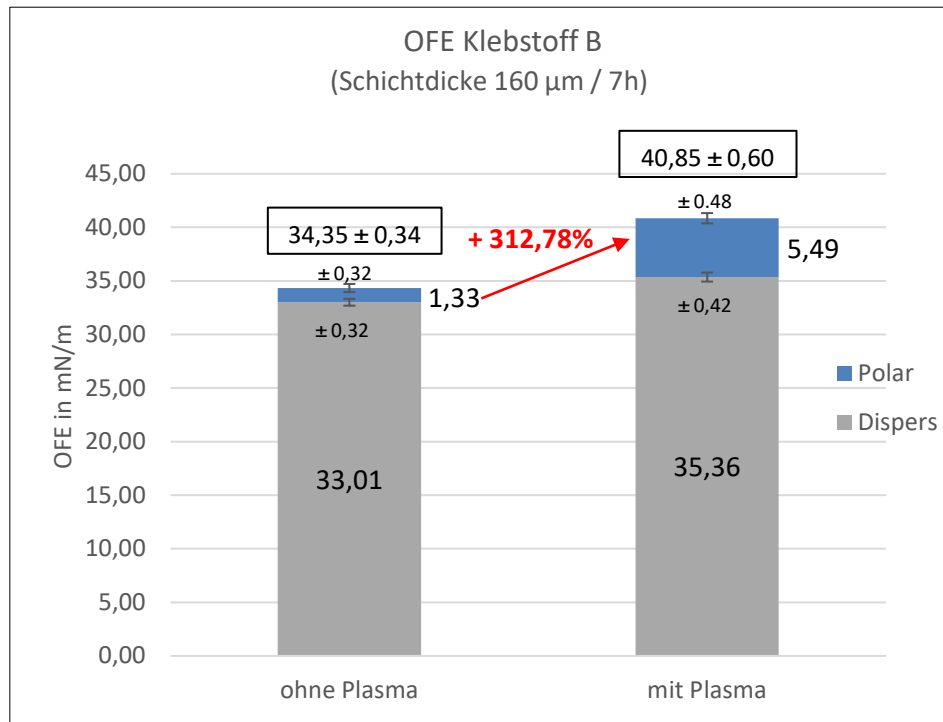


Abb. 87 Klebstoff B: Aus OFE resultierendes Diffusionsmaximum bei 160  $\mu\text{m}$

Für *Klebstoff A* wurde anschließend der Einfluss der Lagerzeit auf die Höhe der OFE betrachtet (Abb. 88). Ausgehend von dem maximalen Wert des polaren Anteils bei 7 h, reduzierte sich dieser Wert mit zunehmender Lagerzeit, bis nach 23 h erneut der Ausgangszustand erreicht wurde. Dieses bezieht sich sowohl auf die Gesamt-OFE als auch auf die polaren/dispersen Anteile. Die an der Oberfläche durch Diffusion angelangten funktionellen Gruppen scheinen mit den Atomen/Molekülen der Umgebungsatmosphäre zu reagieren oder gebunden zu werden. Der Effekt der „indirekten Plasma-Behandlung“ hat sich nach diesem Zeitraum abgebaut.

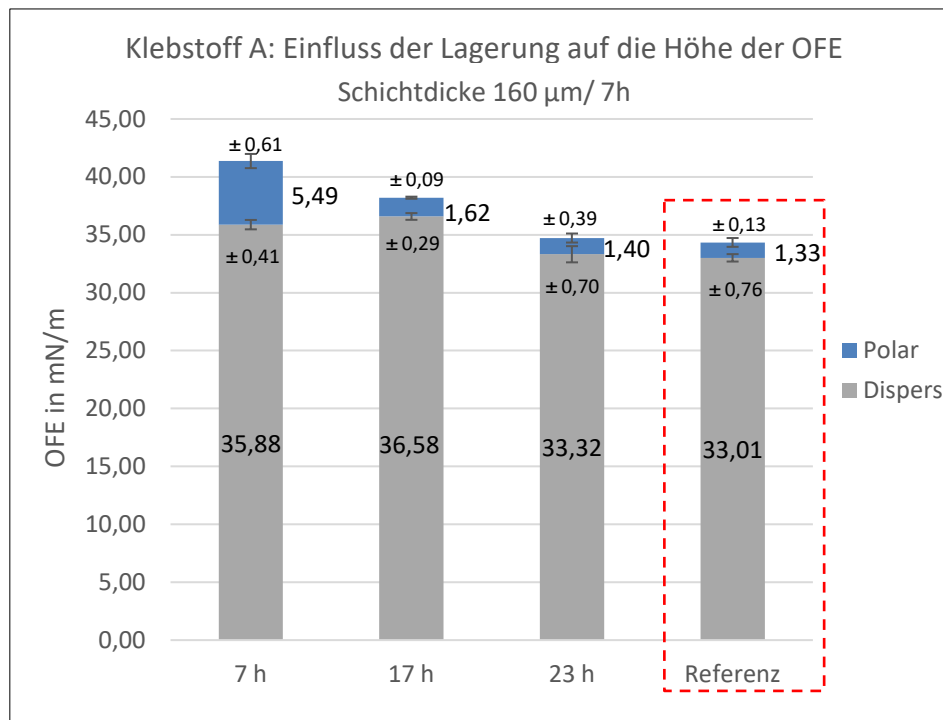


Abb. 88 Klebstoff A: Veränderung der OFE in Abhängigkeit von der Lagerzeit in [h]



### 5.1.1.2 Klebschichtdicke 200 $\mu\text{m}$

Die Klebschichtdicke von 200  $\mu\text{m}$  wurde nur für *Klebstoff A* untersucht. Zur Bestimmung des aus der OFE resultierenden Diffusionsmaximums (Abb. 91) wurde zunächst der Diffusionsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit (Abb. 89) ermittelt. Wie auch bei der Schichtdicke von 160  $\mu\text{m}$ , wurden jeweils zwei Prüfkörper im 30 - bzw. 60 - Minuten Takt bezüglich der Veränderung der OFE und des polaren Anteils betrachtet. Abb. 89 zeigt die jeweiligen Werte der einzelnen Oberflächenenergie-Bestandteile und den maximal erreichbaren polaren Anteil nach 7,5 h. Der untersuchte Zeitraum beginnt ab 6 h nach „indirekter Plasmaaktivierung“ und endet nach 10 h, aufgrund des deutlich reduzierten polaren Anteils von 5,58 auf 2,27 mN/m. Auch bei dieser Schichtdicke ist davon auszugehen, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt der Effekt der Plasmabehandlung vollständig abgebaut ist und sich die polaren und dispersen Anteile den Referenz-Werten angleichen. Die angegebenen Standardabweichungen sind mit  $\sim 0,2$  mN/m vernachlässigbar klein.

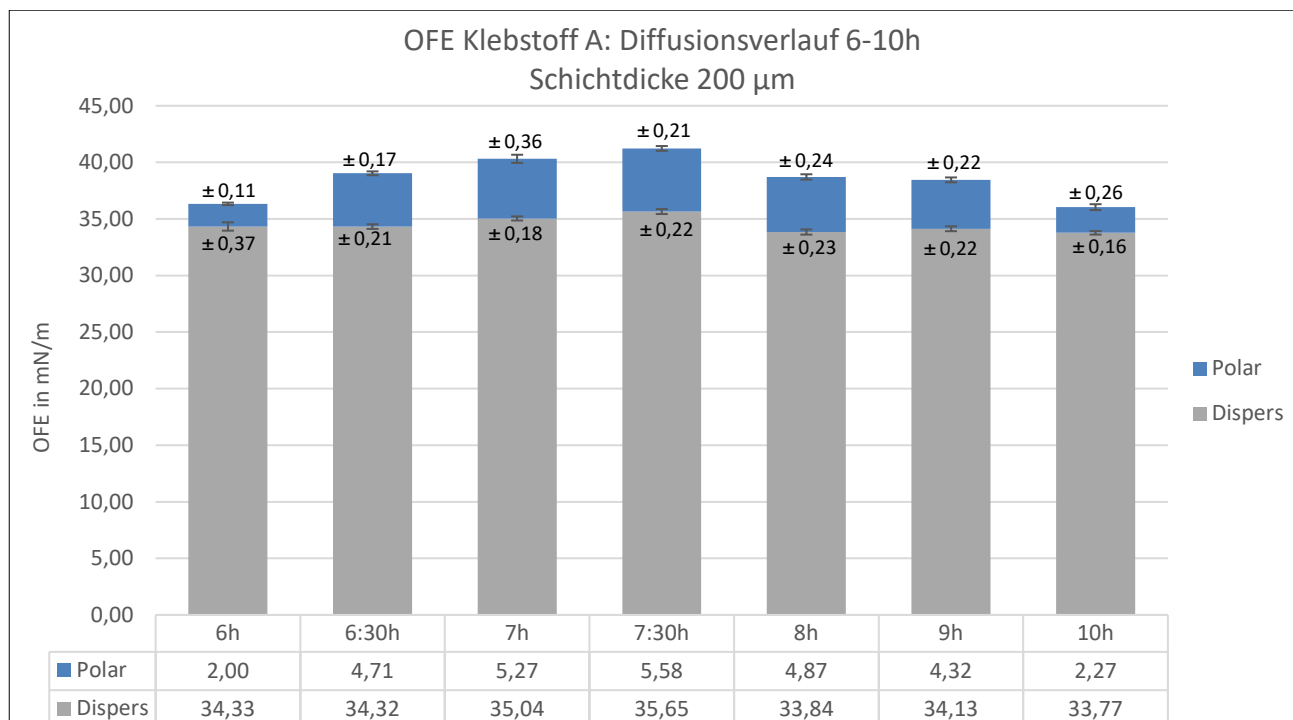


Abb. 89 Klebstoff A: Diffusionsverlauf für Schichtdicke 200  $\mu\text{m}$

Abb. 90 stellt die aus den ermittelten Messwerten aufgestellte Diffusionskurve für die 200  $\mu\text{m}$  Schichtdicke dar. Ergänzend zu den Messwerten wurde eine polynomische Trendlinie errechnet (gestrichelte Linie). Diese „Näherungsfunktion“ bestimmt aus den vorhandenen Werten die größtmögliche Annäherung über eine Interpolation.

### Abschnitt III

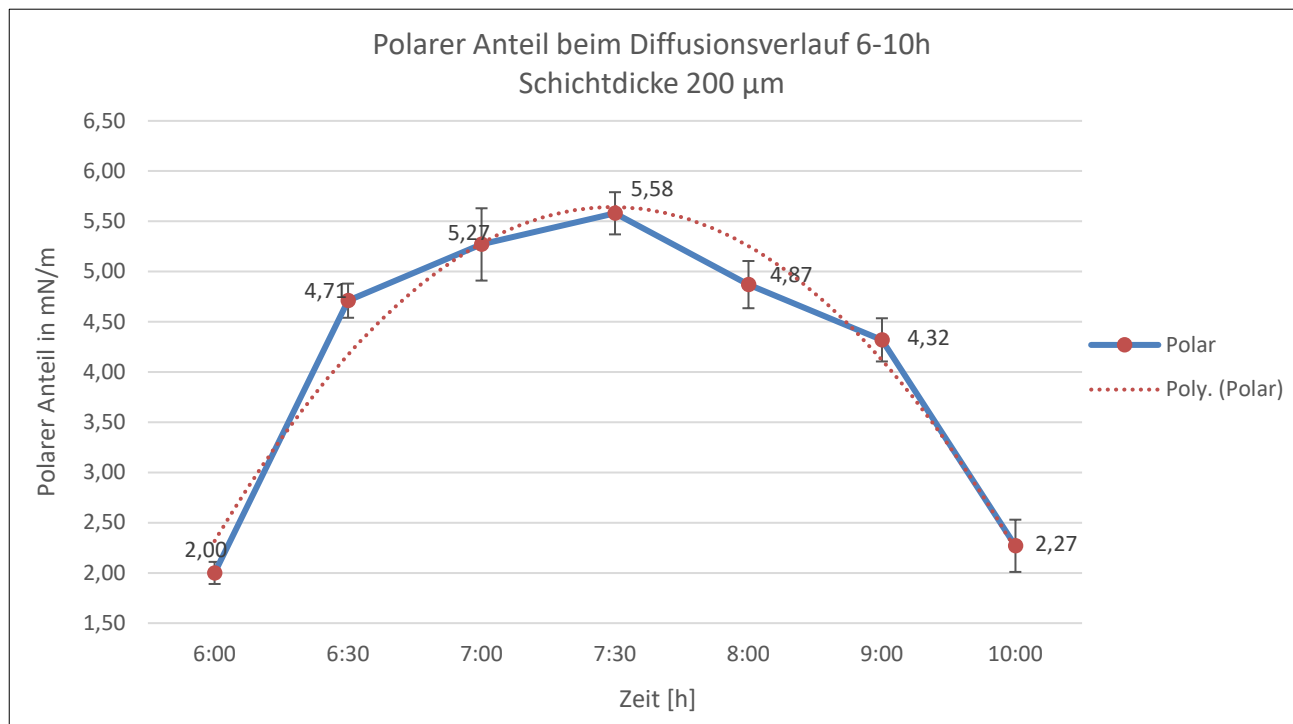


Abb. 90 Klebstoff A: Diffusionskurve für Schichtdicke 200  $\mu\text{m}$

Das aus der OFE resultierende Diffusionsmaximum beträgt nach 7,5 h 5,58 mN/m, welches einen Anstieg um 319,5 % im Vergleich zur unbehandelten Referenzprobe bedeutet. Die 160  $\mu\text{m}$  Schichtdicke zeigte mit 5,49 mN/m nach 7 h ähnliche polare Anteile auf. Der disperse Anteil und der Wert der Gesamt-OFE fallen bei der höheren Schichtdicke etwas geringer aus.

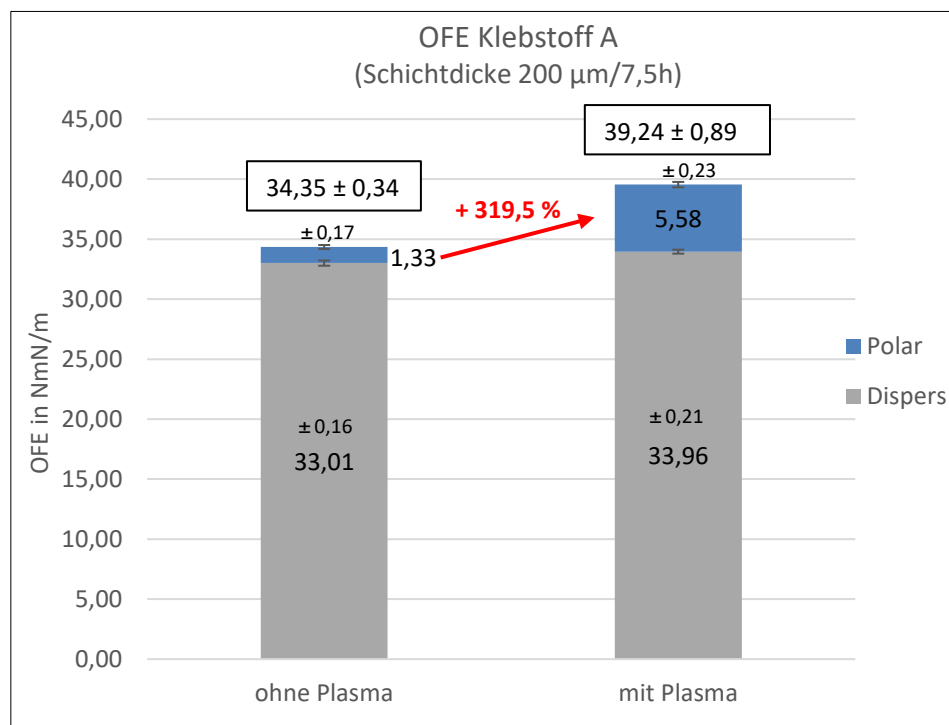


Abb. 91 Klebstoff A: Aus OFE resultierendes Diffusionsmaximum bei 200  $\mu\text{m}$

### 5.1.1.3 Klebschichtdicke 300 µm

Die Schichtdicke von 300 µm wird für *Klebstoff A* und *B* betrachtet. Aus Abb. 92 wird das aus der OFE resultierende Diffusionsmaximum (rechte Spalte) ersichtlich. Der polare Oberflächenanteil zeigte zum Zeitpunkt 16 h nach indirekter Plasmabehandlung seinen maximal erreichbaren Wert. *Klebstoff A* und *B* weisen ähnlich hohe Gesamt-Oberflächenenergien auf, wobei der disperse Anteil bei *Klebstoff A* ausgeprägter ist. Auffällig ist, dass der polare Anteil bei *Klebstoff B* höher ausfällt, welches nach Angaben des Klebstoffherstellers durch die Art und Menge von Füllstoffen bedingt sein kann [DEL16]. Die Bedeutung dieses höheren polaren Anteils von *Klebstoff B* für die nachfolgend ermittelten mechanischen Kennwerte, wird in Kap. 5.2.5 diskutiert. Um die Vergleichbarkeit zur 160 µm Schichtdicke zu erleichtern, stellt Abb. 92 diese, in der mittleren Spalte für beide *Klebstoff A* und *B* gegenüber. Die linke Spalte gibt die aus den vorangegangenen Diagrammen bekannten Referenzwerte der unbehandelten Prüfkörper wieder. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die maximal erreichbaren polaren Anteile der analysierten Schichtdicken (160 – 200 – 300 µm) zwischen 5,47 und 5,58 mN/m als nahezu identisch angesehen werden können. Ob eine wesentlich höhere Schichtdicke dieses Diffusionsphänomen bestätigen kann, zeigt die 1000 µm Schicht in Kap. 5.1.1.4.

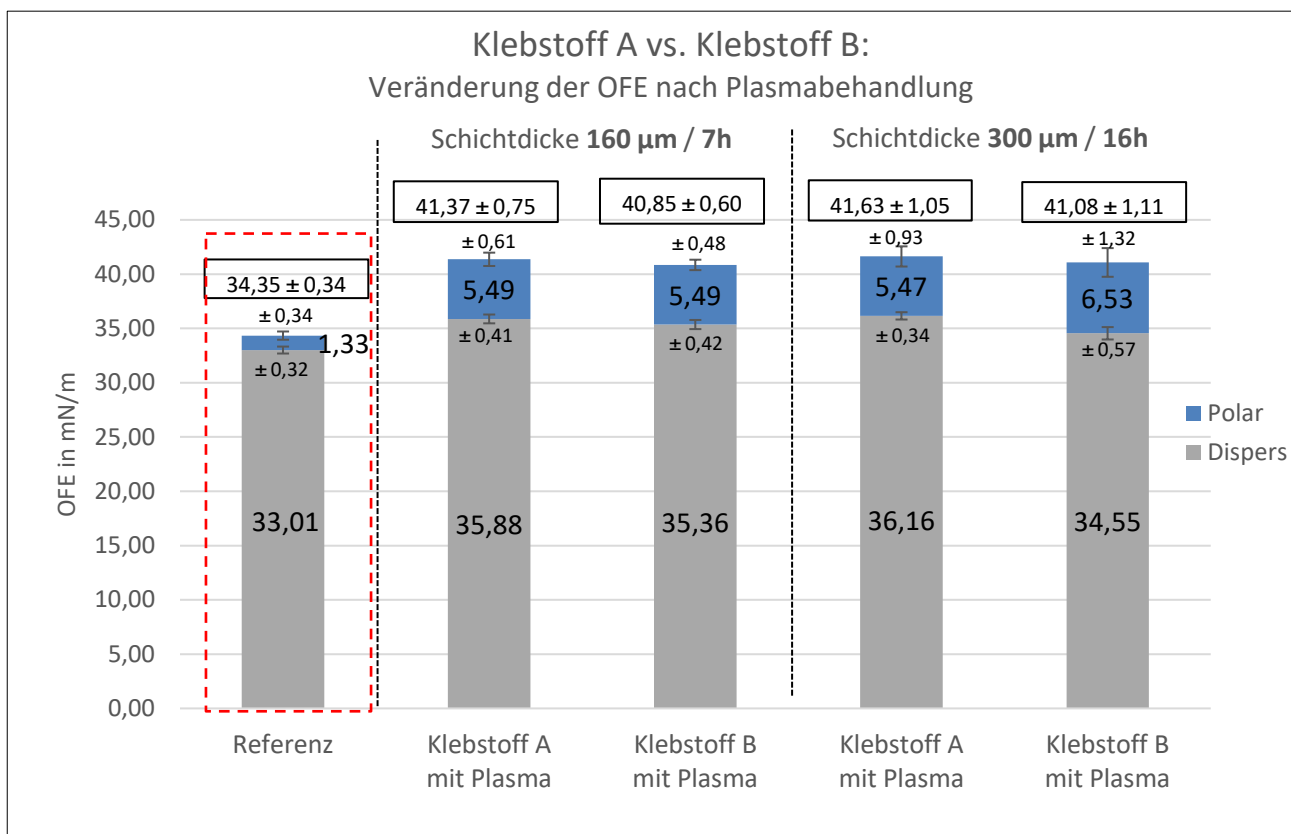


Abb. 92 Vergleich Klebstoff A und Klebstoff B: Aus OFE resultierendes Diffusionsmaximum bei 160 und 300 µm

Wie bereits anhand der 160 µm Schichtdicke untersucht, führt Abb. 93 die Veränderung der OFE in Abhängigkeit von der Lagerzeit an. Der betrachtete Zeitraum liegt hier nicht wie in Kap. 5.1.1.1 beschrieben, bei 23 h, sondern deckt die Zeitdauer von 60 Minuten ab. Dieser Zeitraum wurde gewählt, um den entscheidenden Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die polaren Oberflächengruppen verdeutlichen zu können. Im Gegensatz zu den Prüfkörpern mit 160 µm Schichtdicke (Abb. 88), die bis zu ihrer Untersuchung in mehreren Laborbeuteln möglichst luftdicht verpackt waren, wurden die Prüfkörper der 300 µm Klebschicht zu Beginn der Untersuchung unverpackt unter Laboratmosphäre gelagert. Nach 60 Minuten ist der polare Oberflächenanteil von 5,57 mN/m auf 1,82 mN/m zurückgegangen.

Die Gesamt-Oberflächenenergie hat sich somit um 10,48 % reduziert.

### Abschnitt III

Auffällig waren zudem die Schwankungen der Standardabweichung, die mit bis zu 1,81 mN/m im Verhältnis zu den vorherigen Abweichungen von weit unter 1mN/m, besonders hoch ausfielen. Ursache könnten hier entweder die während der Messung stattfindenden Wechselwirkungsreaktionen mit den Bestandteilen der Umgebungsatmosphäre oder Reaktionen mit dem polaren/dispersen Messmedium des Kontaktwinkelmessgerätes sein. Vermutlich wird auch bei dieser Schichtdicke der polare Anteil bis zum Ausgangswert der Referenzprobe (1,33 mN/m) zurückgehen. Angesichts der Vielzahl der durchgeführten Untersuchungen wurde der Zeitraum nach 60 Min. nicht betrachtet. Die Werte des angeführten Diagramms setzen sich aus einer Prüfkörperanzahl von jeweils zwei Proben pro Zeiteinheit zusammen.

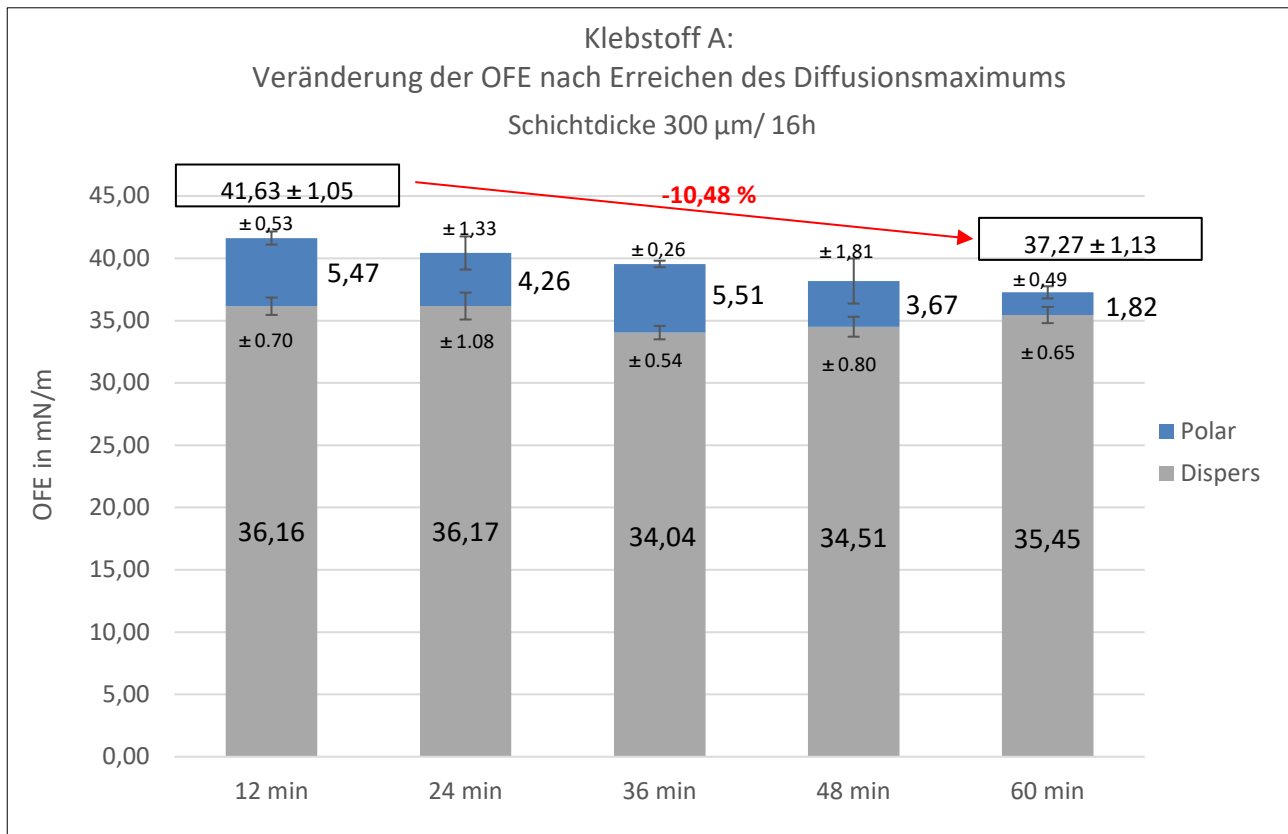


Abb. 93 Klebstoff A: Veränderung der OFE nach Erreichen des Diffusionsmaximums bei 300 µm Schichtdicke

#### 5.1.1.4 Klebschichtdicke 1000 $\mu\text{m}$

Zur Überprüfung der Erkenntnisse aus den vorhergehenden Schichtdicken wurde gezielt eine Klebschicht mit einer weitaus höheren Dicke ausgewählt. Diese Schichtdicke wurde ausschließlich an *Klebstoff A* untersucht. Vergleichbar mit Abb. 89 wurde zunächst der Diffusionsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt (Abb. 94). Dafür wurden jeweils zwei Prüfkörper ab dem Zeitpunkt 48 h bis 74 h nach Probenherstellung auf die Veränderung der OFE getestet. Nach 72,5 h ergab sich das aus der OFE resultierende Diffusionsmaximum mit 5,48 mN/m. Sämtliche Standardabweichungen fallen mit unter 1 mN/m gering aus. Aufgrund des kongruenten Verlaufs der Oberflächenenergie-Bestandteile wurde die Messreihe nach 74 h beendet. Abb. 95 stellt den Kurvenverlauf der polaren Anteile inklusive der ermittelten Trendlinie dar.

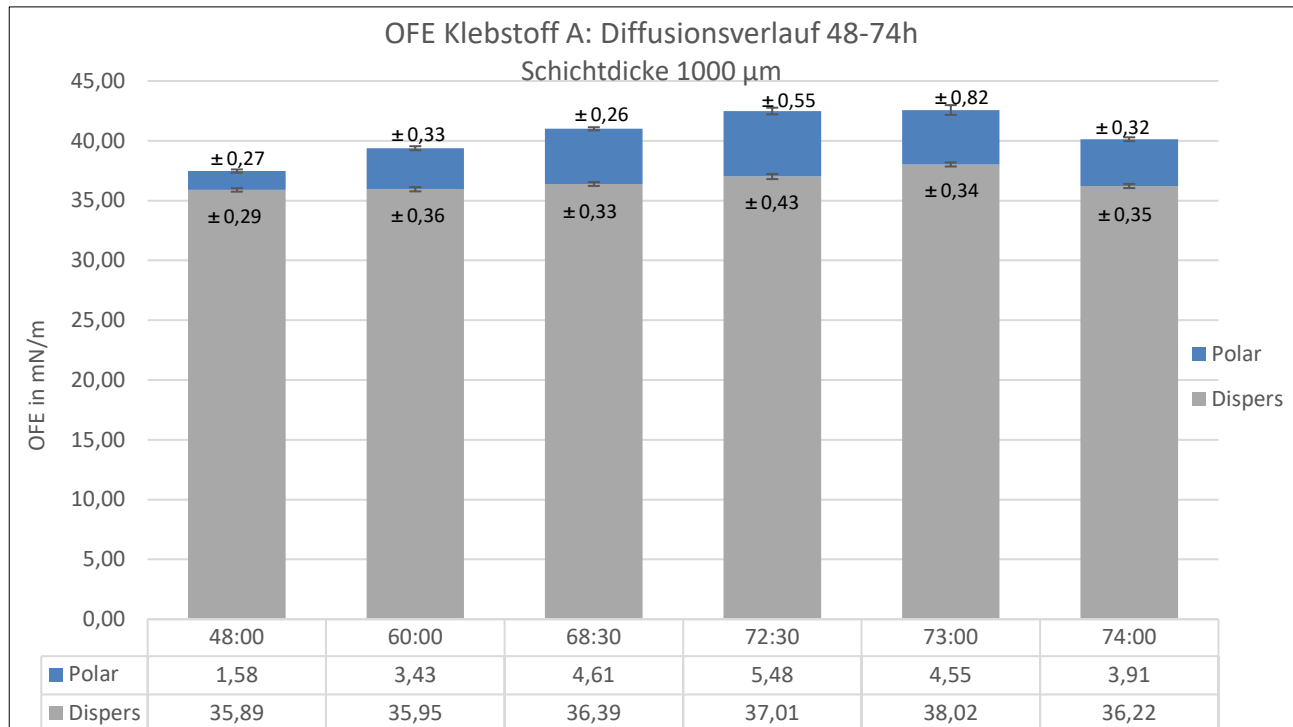


Abb. 94 Klebstoff A: Diffusionsverlauf für Schichtdicke 1000  $\mu\text{m}$

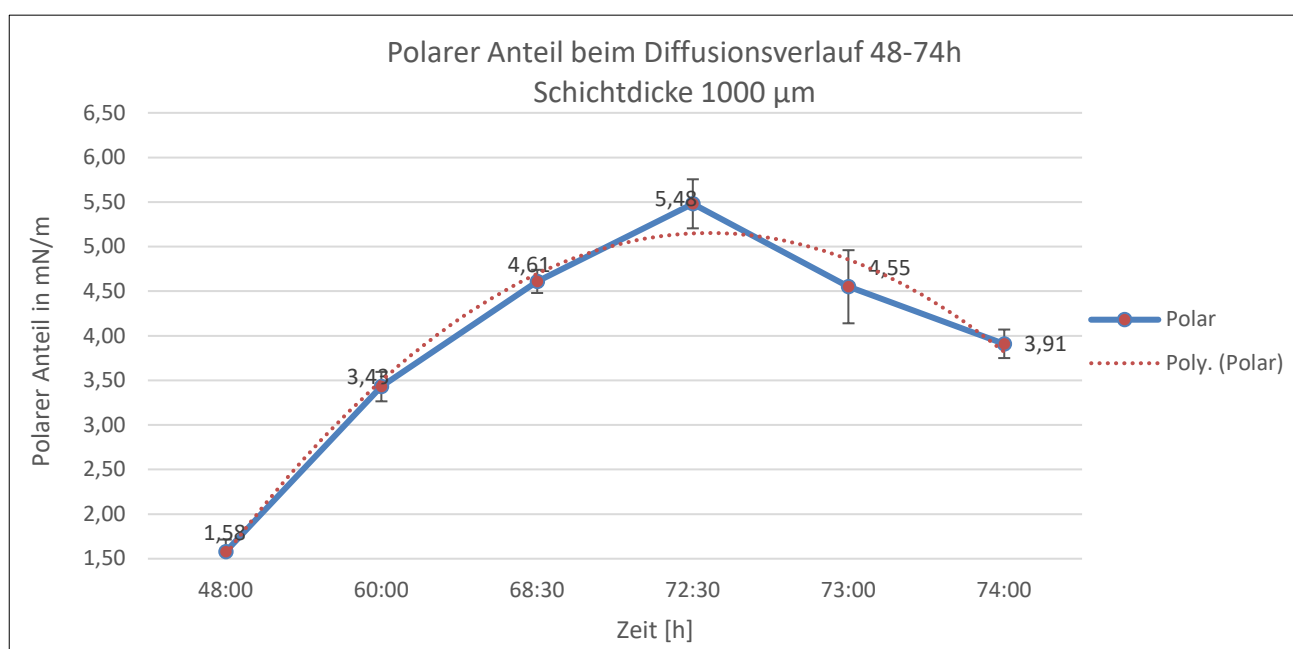


Abb. 95 Klebstoff A: Diffusionskurve für Schichtdicke 1000  $\mu\text{m}$

### Abschnitt III

Aus Abb. 96 geht die Veränderung der OFE, sowie der Anstieg des polaren Anteils zum Zeitpunkt des Diffusionsmaximums nach 72,5 h hervor. Im Vergleich zur Referenz erhöht sich der Anteil an polaren Oberflächenbestandteilen um 312 %. Diese Werte wurden aus dem Mittelwert von sechs Prüfkörpern gebildet. Das Resultat stimmt mit den Werten der anderen Schichtdicken (zwischen 5,47 und 5,48 mN/m am Diffusionsmaximum) überein.

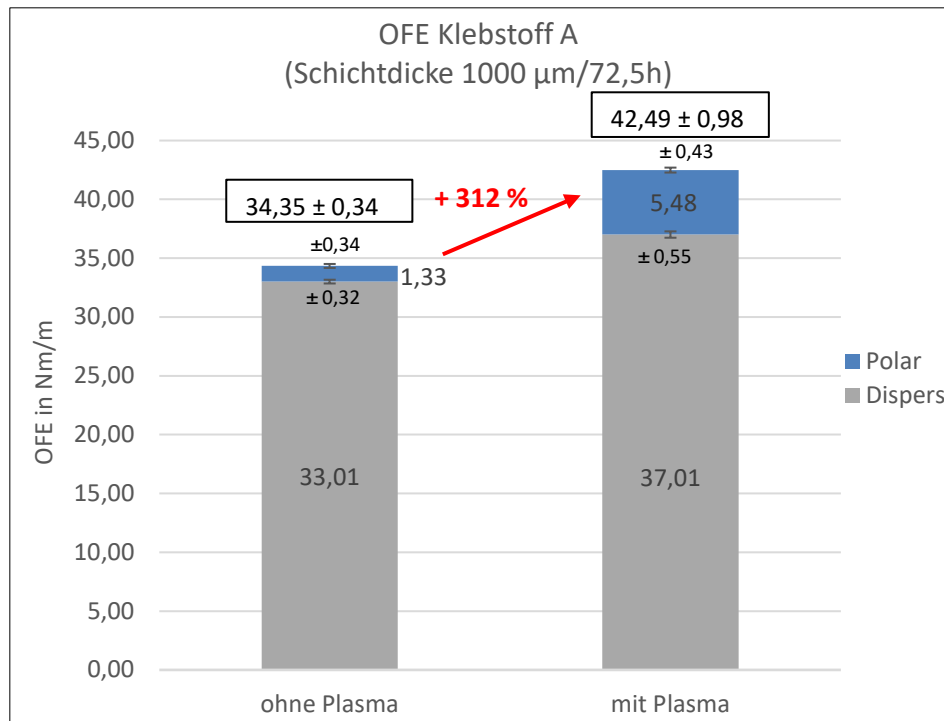


Abb. 96 Klebstoff A: Aus OFE resultierendes Diffusionsmaximum bei 1000  $\mu\text{m}$

Die Ergebnisse aus vier verschiedenen Schichtdicken legen die Schlussfolgerung nahe, dass unabhängig von der Klebschichtdicke eine bestimmte Anzahl funktioneller Gruppen bzw. Moleküle, die durch die indirekte Plasmaaktivierung mit dem Klebstoff in Kontakt gebracht werden, sich einen Weg durch die Klebschicht suchen und dort mit Bestandteilen des Klebstoffs wechselwirken und reagieren. Dabei erreichen die nicht abreagierten Moleküle die Klebstoff-Oberfläche und lassen sich dort kurzzeitig als polare Anteile quantifizieren, bis diese durch die Reaktion mit Atomen/Molekülen der Umgebungsatmosphäre reagieren und gebunden werden. Auf dieses Phänomen wird in Kap. 5.1.4 ausführlich eingegangen und mittels Literaturstellen belegt.

## 5.1.2 Vergleich Klebstoff A gefüllt vs. ungefüllt

Da alle auf dem Markt verfügbaren strukturellen Klebstoffe mit Füllstoffen angereichert sind (Kap. 4), beschäftigt sich diese Versuchsreihe mit der Darstellung des Einflusses von Füllstoffen auf das Diffusionsverhalten funktioneller polarer Bestandteile. Es stellt sich die Frage, ob ein Klebstoff ohne Füllmaterialien, wie z.B. Silizium, Kalk oder Glaskügelchen, das Durchdringen einer Klebschicht begünstigt oder anderweitige Auswirkungen auf die resultierenden polaren Anteile ausübt. Des Weiteren kann eine Veränderung der Gesamt-Oberflächenenergie Informationen darüber liefern, wie sich das Adhäsionsvermögen des mit Füllstoffen angereicherten Klebstoffs modifizieren lässt. *M. von Hayek-Boelingen* führt unter anderem an, dass enthaltende Füllstoffe Diffusionsvorgänge erschweren oder verlangsamen [HAY04]. *M. Rasche* erwähnt, dass von außen eingebrachte Fremdbestandteile das Mischungsverhältnis der Klebstoffe verändern oder sogar mit Inhaltsstoffen reagieren können [RAS12].

Aus diesem Anlass wurde der *Klebstoff A* in seinem ungefüllten Zustand untersucht. Das ungefüllte Material ist nicht frei erhältlich und wurde vom Klebstoffhersteller zu Versuchszwecken zur Verfügung gestellt. Der *Klebstoff A* (ungefüllt) wurde über das empfohlene Mischungsverhältnis angerührt und damit Prüfkörper mit 200  $\mu\text{m}$  Klebschichtdicke angefertigt. Danach erfolgten Oberflächenenergie-Messungen im Stundentakt, da von einer verkürzten Diffusionsdauer der polaren Gruppen/Moleküle ausgegangen wurde. Das ungefüllte Material ist optisch als auch prozesstechnisch von dem ursprünglichen *Klebstoff A* unterscheidbar. Abb. 97 zeigt den optischen Unterschied der gefüllten Variante (oben) und der ungefüllten Variante (unten). Auffällig waren während des Klebstoffauftrags die verminderte Fließfähigkeit und die nach der temperaturunterstützten Aushärtung leichten Unebenheiten in der Klebschicht. Die zur Kontrolle durchgeführten Schichtdickenmessungen ergaben eine durchschnittliche Schichtdicke von 225  $\mu\text{m}$ , also eine geringfügige Abweichung von 25  $\mu\text{m}$  im Vergleich zu den Schichtdicken des gefüllten Materials.

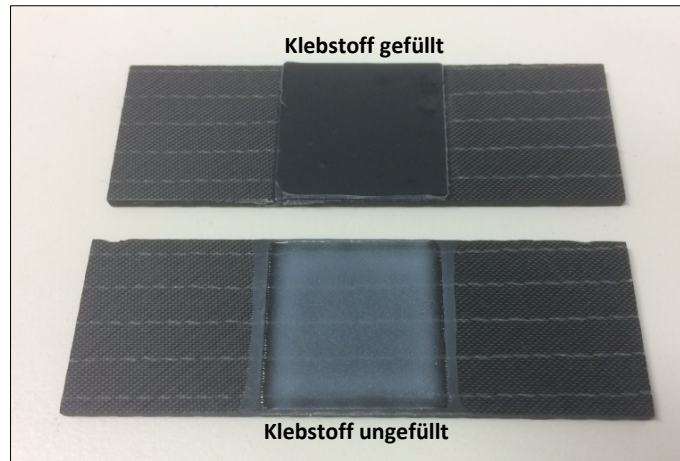


Abb. 97 Prüfkörper für OFE-Messung mit Klebstoff A, gefüllt und ungefüllt

In Abb. 98 ist der Vergleich zwischen dem ungefüllten und dem gefüllten Klebstoff bezüglich Oberflächenenergien, polaren und dispersen Anteilen angeführt. Das aus der OFE resultierende Diffusionsmaximum hat sich beim ungefüllten Material 6 h nach Prüfkörperfertigung eingestellt, also 1,5 h früher als dieses beim gefüllten Material der Fall ist. Das bestätigt die erwähnten Literaturquellen, die den Füllstoffen eine Beeinträchtigung des Diffusionsverhaltens zuschreiben. Besonders beachtenswert sind die Oberflächenenergie-Bestandteile der ungefüllten, unbehandelten Referenzproben (Balken links außen). Die Gesamt-Oberflächenenergie ist mit 44,79 mN/m deutlich höher als beim gefüllten Material mit 34,35 mN/m. Diese Differenz von  $\sim 10$  mN/m wird ausschließlich durch den erhöhten dispersen Anteil hervorgerufen. Der polare Anteil von 1,7 mN/m ist unwesentlich höher als beim gefüllten Klebstoff (Balken rechts Mitte).

### Abschnitt III

Nach Angaben des Herstellers werden die Füllstoffe mit dem Zweck der Reduzierung der dispersen Anteile und der damit einhergehenden geringeren Adhäsionsqualität hinzugefügt.

Nachdem die Klebschicht über die „indirekte Plasmabehandlung“ in Kontakt mit funktionellen Plasmabestandteilen gebracht wurde, reduziert sich der disperse Anteil, wohingegen der polare Anteil um 160 % (auf 4,42 mN/m) ansteigt. Entgegen aller Erwartungen und Theorien, ist der Anteil an polaren Oberflächengruppen beim ungefüllten Klebstoff geringer als beim gefüllten Material. Mit dem Hintergrundwissen, dass die Füllstoffe des *Klebstoffs A* aus  $\text{SiO}_x$ <sup>21</sup>, bzw. überwiegend aus  $\text{SiO}_2$  bestehen, ergab sich die Hypothese, dass die durch die Klebschicht diffundierenden funktionellen Gruppen (OH, O-Atome,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2^*$ ) mit den Füllstoffen reagieren und wechselwirken. Anscheinend wird durch die eingebrachten Fremdbestandteile das stöchiometrische Verhältnis der beiden Klebstoff-Komponenten aus dem Gleichgewicht gebracht, was dazu führt, dass einige freie ungebundene Moleküle oder Radikale keinen Bindungspartner finden und so den Weg zur Klebstoff-Oberfläche suchen. Der Hersteller führte an, dass eine Reaktion mit Füllstoffbestandteilen durchaus denkbar wäre [DEL17]. Diese Erkenntnisse lassen sich auch auf die polaren Anteile bei *Klebstoff B* übertragen. Die Füllstoffe scheinen auch dort im Rahmen von chemischen Reaktionen oder Wechselwirkungen das Erreichen von polaren Atomen/Molekülen an der Klebstoff-Oberfläche zu begünstigen. Inwieweit die polaren Bestandteile die mechanischen Eigenschaften einer Klebung beeinflussen, zeigt Kap. 5.2.

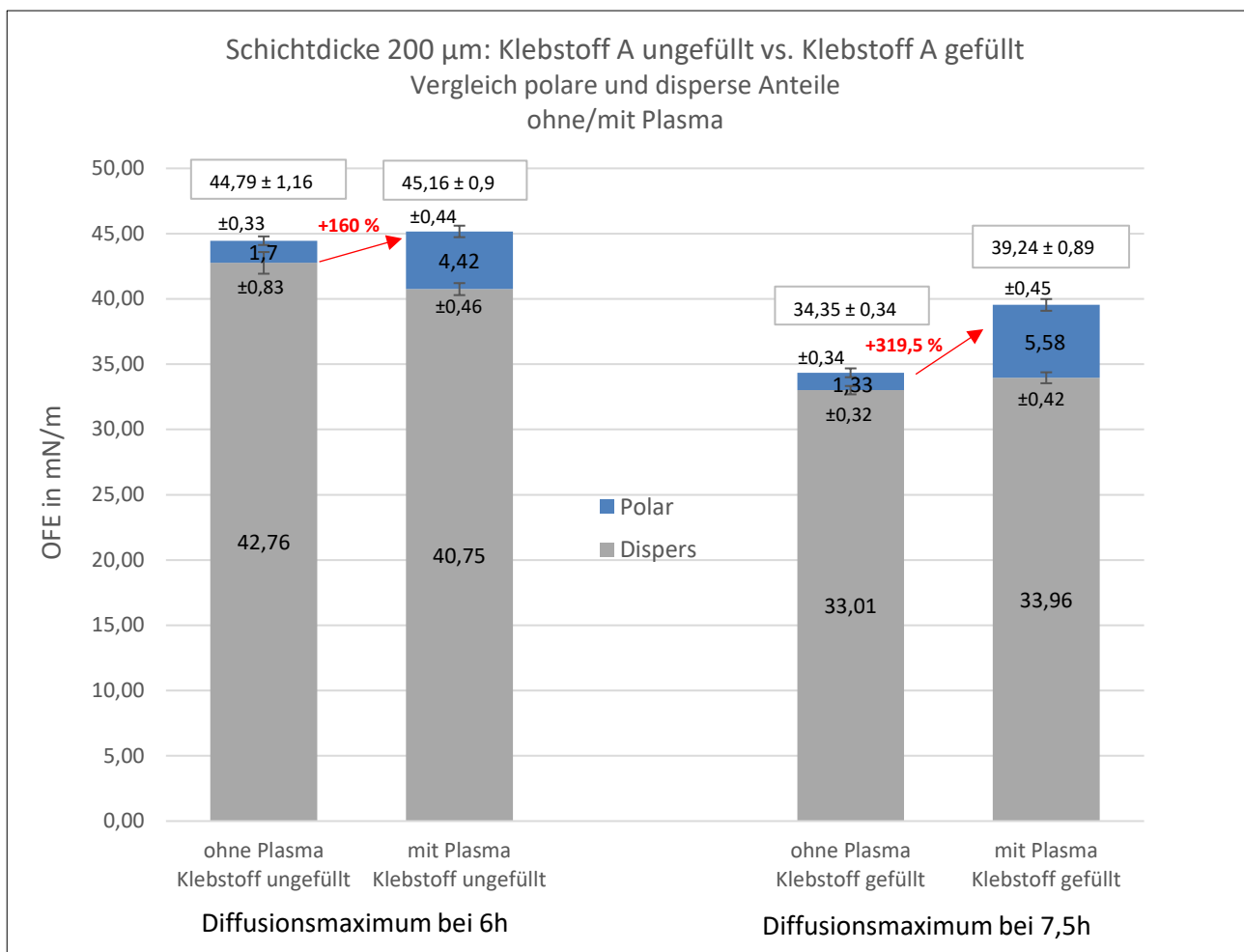


Abb. 98 Klebstoff A ungefüllt vs. gefüllt: Schichtdicke 200 µm

\* Information aus optischer Plasmaspektroskopie (Abschnitt I, Kap. 5.3.7)

<sup>21</sup> Füllstoffe aus  $\text{SiO}_x$ , bzw.  $\text{SiO}_2$ : Bestätigung durch Klebstoffhersteller und eigens durchgeführte XPS-Messungen (Kap. 5.3)



### 5.1.3 Diffusionsverlauf und Diffusionsmodell

Als Zusammenfassung der ermittelten Messwerte wurde das nachfolgende Diagramm in Abb. 99 erstellt. Es zeigt die vier untersuchten Klebschichtdicken mit ihrem jeweiligen, aus der Oberflächenenergie ermittelten Diffusionsmaximum zu einem bestimmten Zeitpunkt. Wie aus der Abbildung entnehmbar, liegen die Messwerte annähernd alle auf einer Kurve und bilden einen linearen Diffusionsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit ab. Die errechnete Diffusionsgeschwindigkeit zwischen den einzelnen Werten beträgt etwa  $12 \mu\text{m/h}$ . Das entspricht der in der Literatur angeführten Theorie von einigen Mikrometern pro Tag [LAU16]. Da bei den hergestellten Prüfkörpern minimale Schwankungen in den Schichtdicken vorkommen ( $\pm 10 \mu\text{m}$ ), könnte es zu geringfügigen Abweichungen der Werte kommen. Des Weiteren konnten die Zeitpunkte der Diffusionsmaxima nicht zu 100 % festgelegt werden, sondern beinhalten einen Zeitraum von etwa 15 Minuten (Schichtdicken 160 und 200  $\mu\text{m}$ ) und 30 Minuten (Schichtdicken 300 und 1000  $\mu\text{m}$ ).

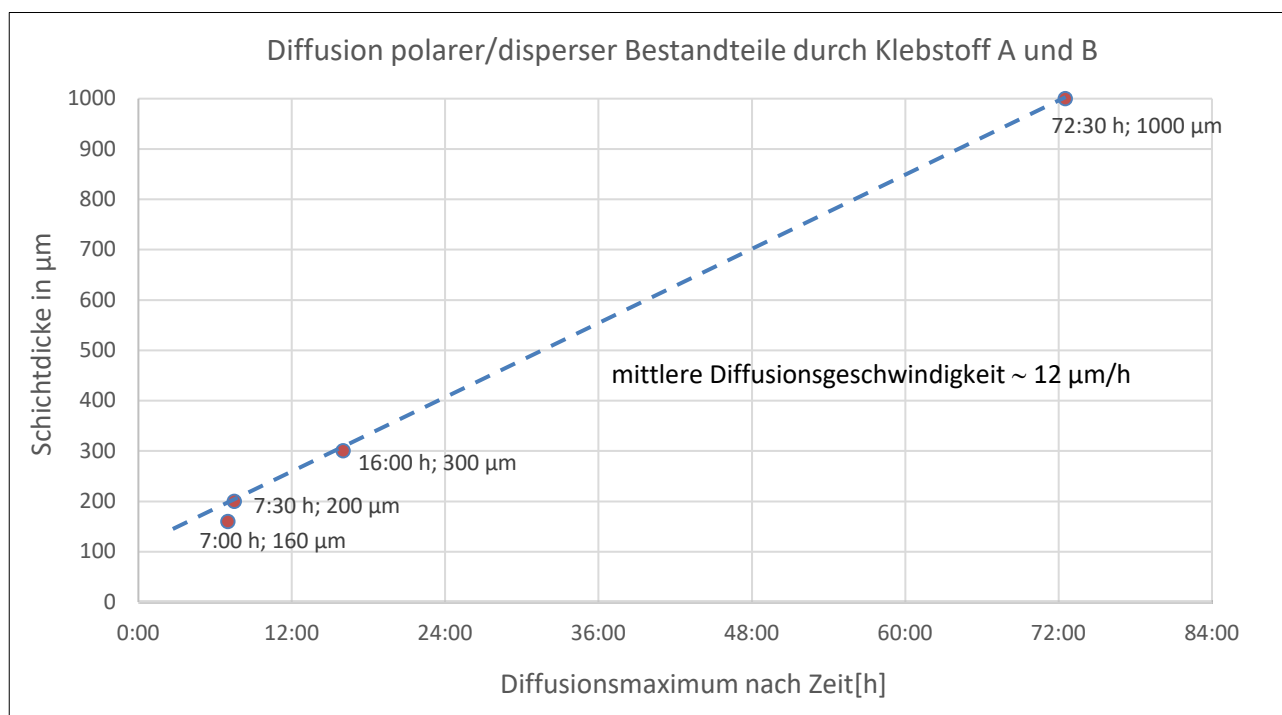


Abb. 99 Diffusionsverlauf inklusive Messwerte der vier verschiedenen Klebschichtdicken (Klebstoff A, B)

Um diesen Effekt, der an der Klebstoff-Oberfläche eintreffenden polaren Atome/Moleküle zu verdeutlichen, wurde ein Diffusionsmodell (Abb. 100) aufgestellt, welches den zeitlichen Verlauf der diffundierenden Partikel in Abhängigkeit von der Schichtdicke wiedergibt. Zu Beginn, während der Temperung im Ofen bei  $60^\circ\text{C}$ , sind die Diffusionsvorgänge beschleunigt. Dieses wird durch den steilen Anstieg der Kurve dargestellt. Nach 16,8 Minuten geht der Klebstoff vom flüssigen in den festen, aber noch nicht vollständig gehärteten Zustand über. Dieses konnte im Rahmen von rheometrischen Messungen belegt werden. Die grau schattierten Bereiche zeigen die Menge an Partikeln, die bereits an der Oberfläche über die Veränderung der OFE messbar sind. Hellgrau steht für das Erreichen weniger Partikel an der Oberfläche und dunkelgrau für das Ankommen einer großen Menge polarer Atome/Moleküle. Der grau schattierte Bereich verbreitert sich mit zunehmender Schichtdicke, da, wie bereits oben beschrieben, das Diffusionsmaximum bei höherer Schichtdicke über einen längeren Zeitraum detektiert werden kann. Die Diffusionsverläufe wurden für die Schichtdicken 200 und 1000  $\mu\text{m}$  ermittelt und sind aufgrund ihrer ähnlichen Verläufe hier exemplarisch für 500 und 1000  $\mu\text{m}$  dargestellt. Anzumerken ist, dass es sich schwierig gestaltet, einen Zeitraum von 7 bis 72,5 h exakt wiederzugeben, daher handelt es sich bei dieser Abbildung lediglich um ein Modell.

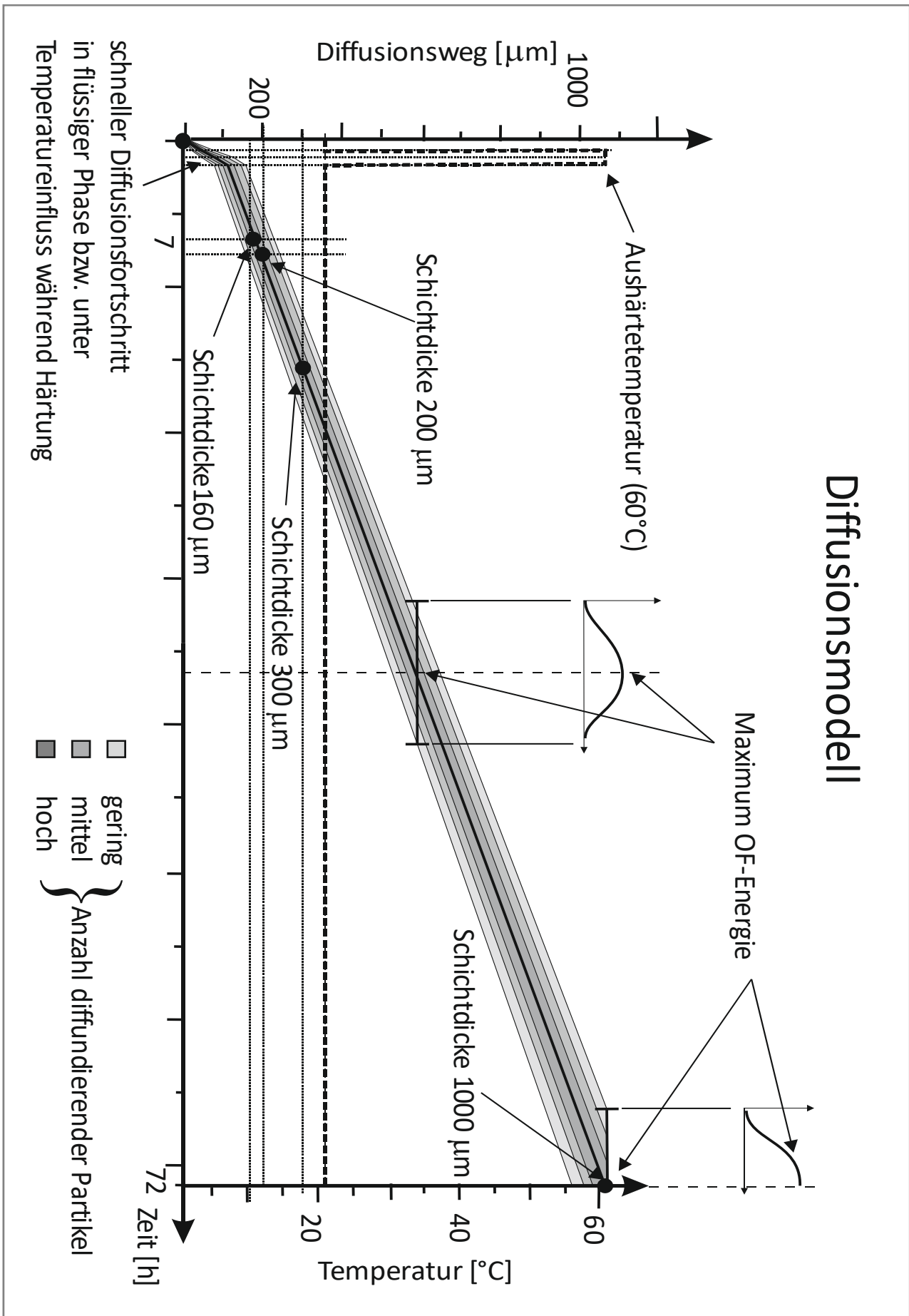


Abb. 100 Diffusionsmodell inklusive Schichtdickenverlauf diffundierender Partikel

### 5.1.4 Interpretation und Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Grundlagen der Diffusion in amorphen Festkörpern wurde bereits in Abschnitt I, Kap. 3.2.4 erklärt. Diese werden hier in zusammengefasster Form zum besseren Verständnis und zur Interpretation der generierten Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel angeführt. Dafür wird zunächst der Weg eines Partikels betrachtet, welcher über die „indirekte Plasmaaktivierung“ an die Klebstoff-Grenzfläche gelangt und sich anschließend mittels Diffusion und chemisch-physikalischer Wechselwirkungsprozesse durch den Grenzflächenbereich in das Materialinnere bewegt. Dabei gilt es zu beachten, dass die zur Erklärung herangezogenen Theorien, wie z.B. die Adsorptions-, Diffusions- und Adhäsionstheorie nicht voneinander abgegrenzt betrachtet werden können, sondern als Phänomene der Grenzfläche ineinander übergehen.

Beginnt der Weg eines Partikels mit der Adsorption an der Klebschicht-Oberfläche werden zwangsläufig Diffusionsprozesse initiiert [LAN33]. Die Anzahl adsorbierter Atome/Moleküle an einer Oberfläche wird dabei von den vorhandenen freien Oberflächenplätzen bestimmt [BUT13], [LAU16], wie es u.a. in den Adsorptionisothermen von *I. Langmuir* sowie *Brunauer, Emmett* und *Teller* (BET) beschrieben wird [SON77], [LAU16]. Wie *A. Guiner* anführt, lösen die Bewegungen adsorbierter Partikel in Grenzflächen oder im Materialinneren ungeordnete Molekülbewegungen aus, die dem Ziel dienen ein thermodynamisches Gleichgewicht herzustellen [HEN91], [GUI92]. *I. Langmuir* beschreibt im Jahr 1933, dass adsorbierte Atome an inhomogenen Oberflächen sogar unter thermodynamischen Ungleichgewichtszuständen in der Lage sind über „Hüpfprozesse“ freie benachbarten Plätze im Materialinneren zu erreichen [LAN33]. Dieser von ihm als Oberflächen-diffusion bezeichneter Vorgang wird auch für amorphe Polymere durch *P. Neogi* und *A.J. Kinloch* bestätigt [KIN80], [NEO96]. Diffundierende Partikel unterliegen neben physi- und chemisorptiven Vorgängen ebenso der Brownschen Molekularbewegung [HAA13], [SMO13], [DÖR73], welche nach den Untersuchungen von *A. Einstein* stattfindende Diffusionsprozesse unterstützt [HAA13]. Die von *S. Vojutzki* aufgestellte Diffusionstheorie (Kap. 2.2) beinhaltet, dass Diffusion bei ausreichend vorhandener Energie und Ähnlichkeit der chemischen Komponenten des Systems gefördert wird [GLE04], [BRO12a]. Bewegt sich der diffundierende Partikel weiter auf seinem Weg durch das Materialinnere des Klebstoffs, kommt er zunächst mit diversen physisorptiven Kräften (Abschnitt I, Kap. 3.2.1) in Kontakt und unterliegt anschließend bei erhöhten Temperaturen chemisorptiven Reaktionen [HEN91], [FAU13], [LÜT01]. Diese finden sowohl im Rahmen von Adsorptions- als auch Adhäsionsvorgängen statt [LEE80]. Dazu gehören Reaktionen der diffundierenden Partikel mit verschiedenen Klebstoff-Komponenten, wie Füllstoffen, Additiven oder Aminen der Härterkomponente, wie sie von *A. Garton* und *G.R. Palmese* beschrieben wurden [GAR88], [PAL94]. Diese Amin-Reaktionen treten besonders häufig auf, wenn die diffundierenden Partikel ebenso als Bestandteile der Klebschicht vorkommen. Als Resultat bilden sich einerseits starke kovalente Bindungen aus, die unter anderem für eine hohe Adhäsionsqualität verantwortlich sein können. Andererseits führen Amin-Reaktionen oder auch Reaktionen mit anderen Klebstoffbestandteilen zu einer Störung des chemischen Gleichgewichts. Einige diffundierende Partikel und/oder Bestandteile des Klebstoffs wandern auf der Suche nach einem Bindungspartner weiter bis sie die Klebstoff-Oberfläche erreichen. Dort können sie, wie bereits in Kap. 5.1.1.4 und 5.1.2 kurz angeführt, in Form von veränderten Oberflächenenergie-Bestandteilen detektiert werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse decken sich mit den angeführten Literaturstellen. Da von einer Überaktivierung der CFK-Prüfkörper ausgegangen werden kann, adsorbieren und diffundieren jeweils die gleiche Anzahl von Atomen/Molekülen an bzw. durch die Klebschicht hindurch. Dieses ist anhand ähnlicher Werte der Oberflächenenergien, polarer und disperser Bestandteile ersichtlich. Bestärkt wird dieser Aspekt zusätzlich durch die Unabhängigkeit in der Klebschichtdicke. Zunächst wird ein vergleichbarer Anteil von Fremdbestandteilen in die flüssig/viskose Klebschicht eingebracht und bewirkt in einem bestimmten Schichtdickenbereich jeweils das gleiche stöchiometrische Ungleichgewicht. Ist der Klebstoff ausgehärtet, finden identische Diffusionsphänomene durch die restliche Klebschichtdicke statt.

Zusätzlich bestärken die Untersuchungen des ungefüllten Klebstoffs die genannten Literaturstellen, die besagen, dass eine Reaktion ähnlicher funktioneller Gruppen, z.B. Füllstoffe mit eingebrachten Plasmabestandteilen, möglich ist. Diese könnten für den messbaren Anstieg der polaren Anteile des gefüllten Materials verantwortlich sein.

Um letztendlich die Plasmabehandlung als Ursache des hier beschriebenen Diffusionsphänomens benennen zu können, wurde im letzten Schritt ein Parameter der Plasmaanlage variiert. Die Standardeinstellungen (5 mm Düsenabstand, 1 m/min Aktivierungsgeschwindigkeit, 100 % PCT, 19 kHz Frequenzbereich) wurden hinsichtlich der Aktivierungsgeschwindigkeit verändert. Eine Erhöhung der Aktivierungsgeschwindigkeit auf 10 m/min und die anschließende Aufbringung von 300 µm Klebschichtdicken, bewirkte einer Reduzierung des polaren Anteils auf 2,75 mN/m im Vergleich zu 5,47 mN/m bei der geringen Behandlungsgeschwindigkeit. Daraus geht hervor, dass die Anzahl an diffundierenden Atomen/Molekülen oder Gruppen durch die Einstellung der Plasmaparameter gezielt geändert und so für gewünschte Modifikationen des Grenzschichtbereichs in Erwägung gezogen werden kann.

## 5.2 Mechanische Untersuchungen

Die mechanischen Untersuchungen dienen dazu, die Auswirkungen der indirekten Plasmaaktivierung und der dadurch hervorgerufenen Diffusionsphänomene auf die Adhäsions- und Kohäsionsfestigkeiten der Fügeverbindung zu veranschaulichen. Dafür werden neben den klassischen Zugscherprüfungen, welche die einfachste und schnellste Methode zur Charakterisierung der Qualität einer Klebverbindung darstellen [HEN92], [BRO12a], auch zwei bruchmechanische Verfahren, der Double-Cantilever-Beam-Test (DCB) und der End-Notched-Flexure-Test (ENF), herangezogen. Zugscherversuche zeigen die Scher- und Schubbelastung einer Verklebung auf, während DCB- und ENF-Prüfungen eine Kraft wiedergeben, die zur Schäl- und Rissausbreitung an der Klebstoff-Grenzfläche aufgebracht werden muss [BRO12a]. Erläuterungen zu Prüfkörpergeometrien, Berechnungsgrundlagen und den entsprechenden Normen sind Kap. 7 zu entnehmen.

Das folgende Kapitel beinhaltet zusätzlich die Untersuchung der Beständigkeit und des Langzeitverhaltens struktureller Klebverbindungen. Die mechanischen Eigenschaften und die Alterungsbeständigkeit werden dabei grundlegend von der inneren Struktur der polymeren Bindeschichten bestimmt [HEN92]. Dieses spielt besonders unter Einbeziehung der aus Kap. 5.1 gewonnenen Erkenntnisse, der diffundierenden Plasmabestandteile, eine wichtige Rolle. So führen prozessbedingte strukturelle Unterschiede in Grenzschichten, die z.B. infolge chemisch-physikalischer Wechselwirkungsreaktionen initiiert werden, zu Veränderungen des deformationsmechanischen Verhaltens einer Fügeverbindung [HEN92], [RAS12].

Abb. 101 zeigt eine Übersicht über die Anzahl der durchgeführten mechanischen Untersuchungen anhand von Klebstoff A und B.

	Klebstoff A		Klebstoff B	
	ohne Plasma	mit Plasma	ohne Plasma	mit Plasma
<b>Zugscherfestigkeit</b>				
statische Belastung	6	6	6	6
Alterung (hot/wet)	6	6	6	6
<b>DCB/G<sub>IC</sub></b>				
statische Belastung	6	6	6	6
<b>ENF/G<sub>IIc</sub></b>				
statische Belastung	6	6	6	6

Abb. 101 Übersicht über die Prüfkörperanzahl der mechanischen Untersuchungen

## 5.2.1 Zugscherfestigkeit

Durchgeführt wurden die Zugscherfestigkeitsprüfungen an einschnittig-überlappten Prüfkörpern, gemäß der DIN EN 1465 (Beschreibung und Maße in Kap. 7.1) Eine Gleichmäßigkeit der Klebschichtdicke wurde durch das Einlegen von jeweils zwei Distanzdrähten mit 200 µm Durchmesser gewährleistet. Die hier eingestellte Klebschichtdicke liegt im Schichtdickenbereich der im Vorfeld betrachteten Diffusionsmessungen.

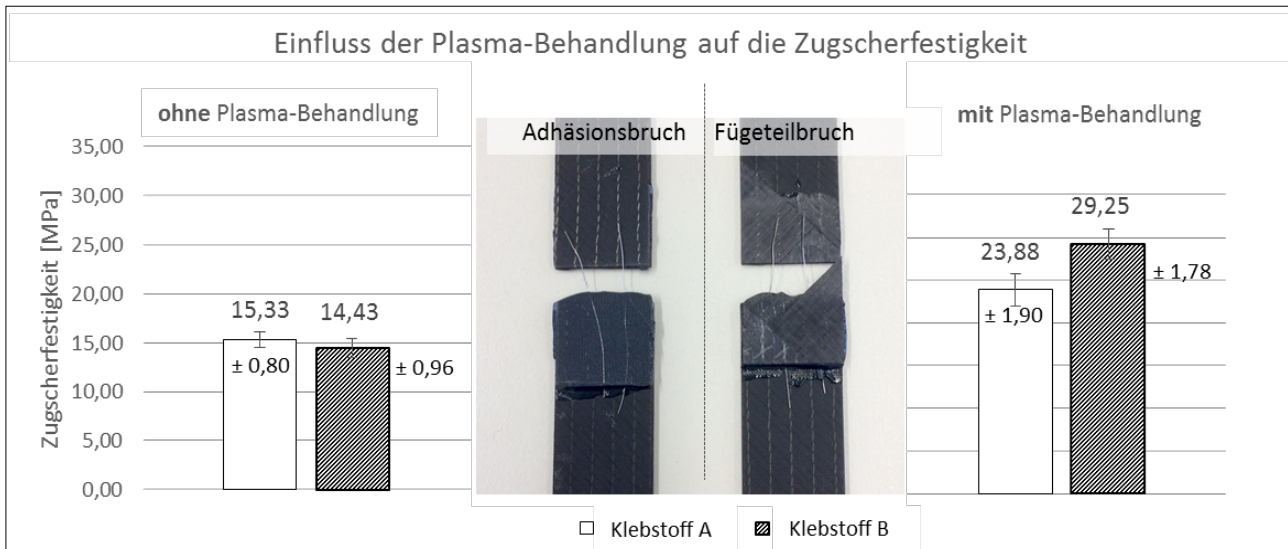


Abb. 102 Ergebnisse der Zugscherfestigkeit ohne/mit Plasma

Abb. 102 zeigt die Ergebnisse der Zugscherfestigkeit der unbehandelten Prüfkörper (links) im Vergleich zu den plasmaaktivierten Proben (rechts) jeweils für *Klebstoff A* und *B*. Die unbehandelten, lediglich mit ölfreier Druckluft gereinigten Prüfkörper weisen Zugscherfestigkeiten von 14-15 MPa auf, wohingegen die plasma-behandelten Proben Werte von 24-29 MPa erreichen. Daraus geht ein Anstieg der Zugscherfestigkeit um 56 % für *Klebstoff A* und 103 % für *Klebstoff B* hervor. Der mittlere Bereich der Abbildung stellt die resultierende Versagensart der Prüfkörper dar. Die unbehandelten Proben versagten ausnahmslos in Adhäsionsbrüchen, während bei den plasmabehandelten Prüfkörpern ausschließlich Fügeteilbrüche auftraten. Das CFK-Material übernimmt hier den limitierenden Faktor der mechanischen Zugscherfestigkeiten.

Ähnliche Zugscherfestigkeiten konnte *M. Wetzel* bei seinen Untersuchungen von epoxidbasiertem CFK nachweisen [WET13]. *J.H. Lee* stellte deutlich ansteigende Zugscherfestigkeitswerte von plasmaaktivierten Polyethylen-Stahl-Verbunden fest [LEE09]. Die Ursache für verbesserte Klebfestigkeiten scheinen die durch die ADP-Behandlung initiierten chemisch-physikalischen Veränderungen der Molekularstruktur der Klebstoff-Grenzfläche zu sein. *C. Bischof* beschreibt stattfindende Kettenbrüche und lokale Oxidationsvorgänge nach vorhergehender ADP-Behandlung. Die Bildung und Vernetzung neuer funktioneller Gruppen setzt ein [BIS93]. Die Zunahme der Benetzbarkeit und der Oberflächenenergie polymerer Werkstoffe ist bedingt durch die Bildung permanenter Dipole in oberflächennahen Bereichen, worauf der Anstieg der Zugscherfestigkeiten zurückgeführt werden kann [HAE91]. In den Untersuchungen von plasmabehandelten epoxidhaltigen Klebstoffen konnte *R.A. Haefner* im Vergleich zu unbehandelten Werkstoffen, Zunahmen der Zugscherfestigkeiten um das 6-10 fache ermitteln. *S. Wu* führt an, dass für den Anstieg der Adhäsionsfestigkeit und der verbesserten Benetzbarkeit die polaren Oberflächengruppen und die damit einhergehenden Wechselwirkungen im Grenzschichtbereich verantwortlich sind [WU82]. Er schreibt besonders den Carbonyl-Gruppen (C=O) die Fähigkeit zu, die Adhäsionsqualität erheblich verbessern zu können. Nach *M. Rasche* rufen die Oberflächenmodifikationen durch Plasmabehandlung eine erhöhte Belastungskonzentration in der Klebschichtfuge hervor. Diese erhöhen nicht nur die maximale erreichbare Verbindungsfestigkeit, sondern beeinflussen auch alle anderen mechanischen Eigenschaften positiv [RAS90].



### Abschnitt III

Neben den Effekten der Plasmaaktivierung wird ebenfalls aus Abb. 102 ersichtlich, dass *Klebstoff A* ohne Plasmabehandlung geringfügig höhere Zugscherfestigkeiten aufweist als *Klebstoff B*. Nach der Plasmabehandlung zeichnet sich ein umgekehrtes Verhältnis ab. Dieses lässt sich auf den hohen Elastizitätsmodul (E-Modul) des *Klebstoff A* zurückführen. Hochmodulige, strukturelle Klebstoffe neigen zu einer starken Abnahme der mechanischen Eigenschaften unter ausgeprägter Sauerstoffexposition [DIL10], [DUN10]. Aus einem hohen E-Modul resultiert außerdem eine geringere Zugscherfestigkeit [DEL17]. Zusätzlich wird der E-Modul eines Klebstoffs durch die enthaltenen Füllstoffe bestimmt, welche wiederum einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ausüben [POC12].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Plasmabehandlungen durch initiierte chemisch-physikalische Wechselwirkungen in den Klebschichtgrenzflächen einen Anstieg der Zugscherfestigkeiten der Verbindung hervorrufen. Dieses war auch bereits anhand des in Abschnitt II, Kap. 5.2. untersuchten Klebstoff AD895 der Fall, bei dem die Plasmabehandlung die Zugscherfestigkeit um 77 % erhöhte.

Zusätzlich wurde während der Zugscherfestigkeitsmessungen das 3D-Verformungsverhalten (Aramis) für beide *Klebstoffe A* und *B* betrachtet. Im Rahmen der Untersuchungen sollten die Auswirkungen der Plasmabehandlung auf einhergehende Veränderungen der mechanischen Eigenschaften in Klebefuge und Grenzfläche beurteilt werden. Zu diesem Zweck wurden mit Hilfe einer digitalen 3D-Kamera sowie optischer Sensoren Informationen über das Verhalten der Klebefuge während der Krafteinleitung gesammelt und in Form von farblichen Veränderungen dargestellt. In der Klebefuge auftretende Belastungs- und Dehnungsspitzen können auf diese Weise genau lokalisiert werden [GOM17]. Für die Beurteilung des sich unter Krafteinleitung ausbildenden Verformungsverhaltens der Klebefuge, werden die Längenänderung in y-Richtung und der Scherwinkel herangezogen. Weitere Informationen zur 3D-Verformungsanalyse können Kap. 7.1 entnommen werden.

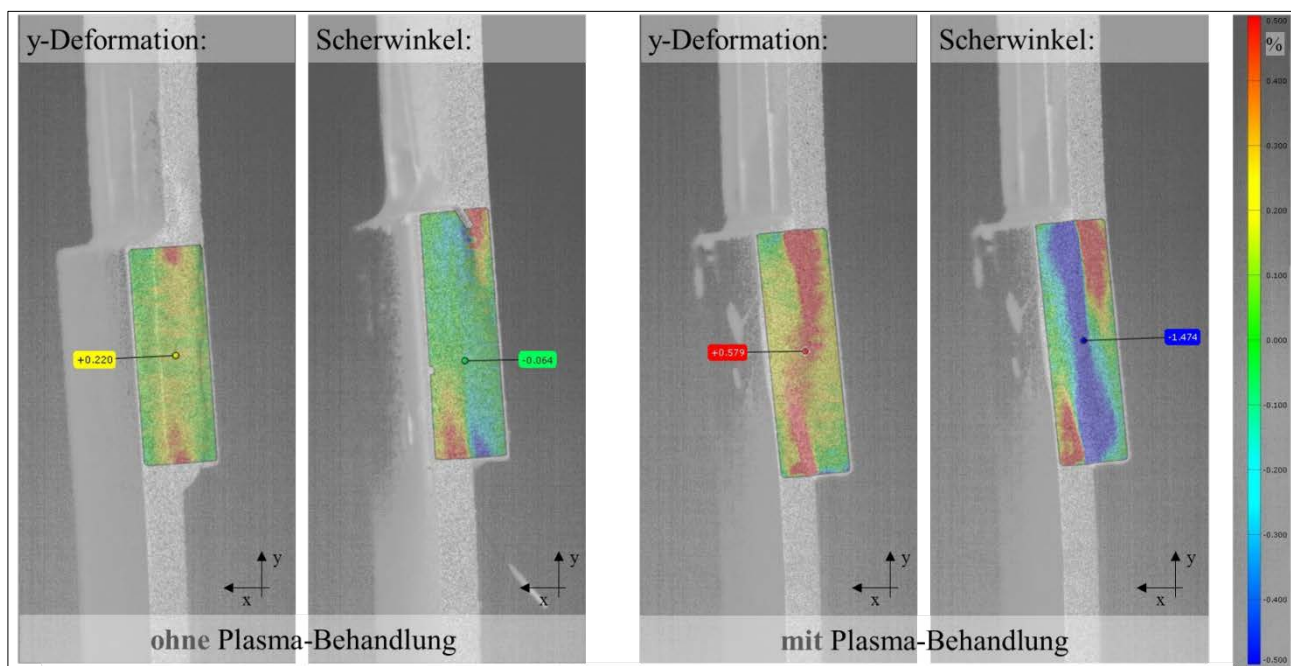


Abb. 103 Längenänderung und Scherwinkel dargestellt über Aramis 3D-Verformungsanalyse

Abb. 103 stellt die prozentuale Längenänderung und den Scherwinkel der unbehandelten Prüfkörper (links), den plasmabehandelten Prüfkörpern gegenüber (rechts). Die angeführten Werte stehen für die Abweichungen der Prüfkörpergeometrien kurz vor dem Versagen der Klebverbindung unter Zugscherbelastung. Die Längenänderung in y-Richtung zeigt die aus der Belastung resultierende Relativverschiebung und die Deformation entlang der Klebefuge auf [LÖB15]. Der Scherwinkel repräsentiert die unter Belastung ausgebildete

Scherdehnung. Die auf der rechten Seiten angeführte Farbskala stellt die prozentuale Veränderung der beiden Parameter dar.

Blau und Rot stehen dabei für hohe Spannungskonzentrationen, die anderen Farben bedeuten geringfügige Belastungen in der Klebefugengeometrie. Wie aus der Abbildung hervorgeht, sind sichtbare Spannungsspitzen im Überlapp der Fügepartner erkennbar (blaue/rote Bereiche). Dieses ist charakteristisch für einschnittig überlappende Zugscherproben [SHA72], [SIL10], [MON16]. Aus dem Vergleich der Farbskalen der unbehandelten/plasmabehandelten Prüfkörper wird ersichtlich, dass die Plasmabehandlung einen Anstieg der maximal erträglichen Belastungen bewirkt und sich die auftretenden Spannungsspitzen vom Überlapp-Bereich ausgehend, gleichmäßiger über die gesamte Klebefugengeometrie verteilen. Eine Verbesserung der Adhäsionsqualität im Grenzschichtbereich Klebstoff-Fügepartner bringt also einen höheren Widerstand gegen Deformationen der Klebefuge mit sich und verzögert den Versagenszeitpunkt der Prüfkörper.

Abb. 104 gibt die Werte der Längenänderung in y-Richtung sowie den Scherwinkel wieder. Die Werte wurden aus dem Durschnitt der untersuchten Zugscherproben von *Klebstoff A* und *Klebstoff B* ermittelt. Nach der Plasmaaktivierung weisen die Prüfkörper wesentlich höhere Scherwinkel auf, ein Anstieg um 1021 % war realisierbar. Die plasmabehandelten Zugscherproben dehnen sich im Vergleich zu den unbehandelten Prüfkörpern um 83 % in Längsrichtung, bis ein Versagen der Fügeverbindung eintritt.

	Längenänderung in y-Richtung [%]	Scherwinkel [%]
ohne <b>Plasmabehandlung</b>	0,24	0,14
mit <b>Plasmabehandlung</b>	0,44	1,57

Abb. 104 Ergebnisse der 3D-Verformungsanalyse

## 5.2.2 Alterungsverhalten

Um den Einfluss einer Bewitterung unter feucht-warmen Bedingungen auf unbehandelte und plasmabehandelte Prüfkörper sichtbar zu machen, wurden Zugscherproben beider *Klebstoffe A* und *B* in Anlehnung an AITM 1-0053 gelagert. Diese Norm schreibt die künstliche Alterung der Prüfkörper bei 70°C und 85 % relative Luftfeuchte für 1000 h vor. Das Hauptaugenmerk der Untersuchung lag dabei in den stattfindenden Veränderungen der mechanischen Eigenschaften durch plasmainduzierten funktionellen Gruppe und deren initiierten Wechselwirkungen an den Fügepartner-Grenzflächen.

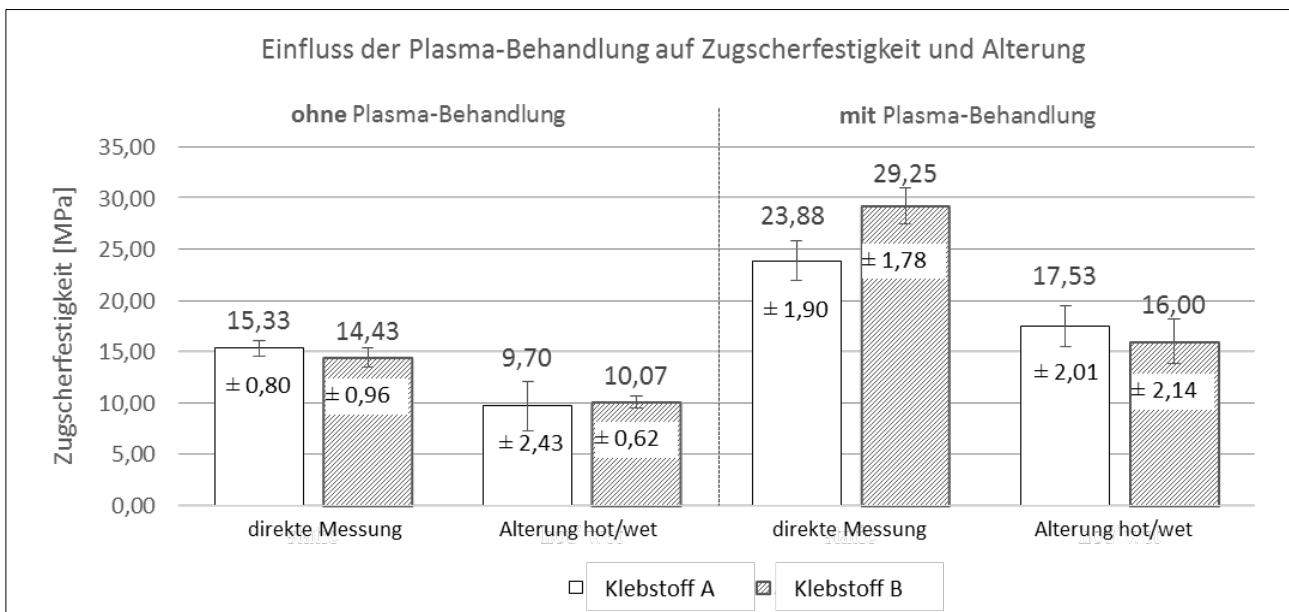


Abb. 105 Auswirkungen der Alterung auf plasmabehandelte Zugscherproben

In Abb. 105 sind die Zugscherfestigkeiten der Prüfkörper direkt nach Fertigung, den Festigkeitswerten der gealterten Proben gegenübergestellt. Die linke Seite des Diagramms stellt die unbehandelten Proben dar, die rechte Seite die plasmabehandelten Prüfkörper. Aus Kap. 5.2.1 ist bereits hervorgegangen, dass die Plasmaaktivierung eine signifikante Erhöhung der Zugscherfestigkeit zur Folge hat. Die Bewitterung unter genannten Bedingungen beeinflusst die mechanischen Kennwerte sichtbar. Zugscherproben ohne vorherige Plasmabehandlung verschlechtern sich in ihren mechanischen Eigenschaften von ~15 MPa auf 10 MPa, das ist eine Reduzierung um 33 %. Die Plasmabehandelten Prüfkörper erleiden durch die Alterung einen etwas stärkeren Verlust der Zugscherfestigkeit um 45,3 % (von 29,25 MPa auf 16 MPa). Bei einem Vergleich der beiden Klebstoffe ist auffällig, dass *Klebstoff A* nach der Bewitterung höhere Festigkeitswerte aufweist als *Klebstoff B*, obwohl dieser in der direkten Messung höhere Werte erzielt hat. Als Ursache könnte hier der höhere polare Anteil des *Klebstoff B* angeführt werden (Kap.5.1.1.3), welcher unter Anwesenheit von Feuchtigkeit und Temperatur zu stärkeren Degradierungsvorgängen neigt. Bei den unbehandelten Prüfkörpern ist dieser Effekt nicht vorhanden, *Klebstoff A* und *B* zeigen, unter Einbeziehung der Standardabweichungen der Kennwerte, vergleichbare Zugscherfestigkeiten. Daher lässt sich die Theorie aufstellen, dass ein hoher Anteil an polaren Gruppen im Grenzflächenbereich moderaten Alterungsprozessen nicht zuträglich ist. Wie in Kap. 4.3 diskutiert, sind durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen [COM05] unter feuchter Umgebungsatmosphäre, ausgeprägte Anquell- und Plastifizierungsvorgänge möglich, die zu Mikrorissen in grenzflächen-nahen Bereichen führen, sowie die Glasübergangstemperatur des Materials herabsetzen [DAO10]. Je mehr Hydroxylgruppen in der Grenzfläche auftreten, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit des Abbaus makromolekularer chemischer Bindungen [BRU57], [SAL00], woraus ein intensiverer Verlauf der Materialalterung mit einhergehenden abnehmenden mechanischen Eigenschaften resultiert.



### 5.2.3 DCB (Mode I)

Mechanische Belastungen an Fügepartner-Grenzflächen führen bei Überschreiten einer kritischen Last zu Delaminationen zwischen benachbarten Schichten [LAF12], [MON16]. Um das Bruch- oder Rissausbreitungsverhalten von Werkstoffen beurteilen zu können, existieren drei verschiedene Beanspruchungsarten [POC12], [GRE15], von denen in dieser Arbeit zwei untersucht wurden. Erläuterungen und detaillierte Berechnungsgrundlagen sind in Kap. 7.2 angeführt.

Mode I stellt die einfache Rissöffnung dar und beschreibt das Ablösen beider Fügepartner voneinander unter Auftreten einer Normalbelastung [AST08], [KOT13], [MON16]. Die zur Rissausbreitung benötigte Kraft wird durch die Energiefreisetzungsrate oder Bruchzähigkeit ( $G_{IC}$ ) beschrieben [DIL10], [BOE15]. Das dafür eingesetzte Prüfverfahren ist der Double-Cantilever-Beam-Test.

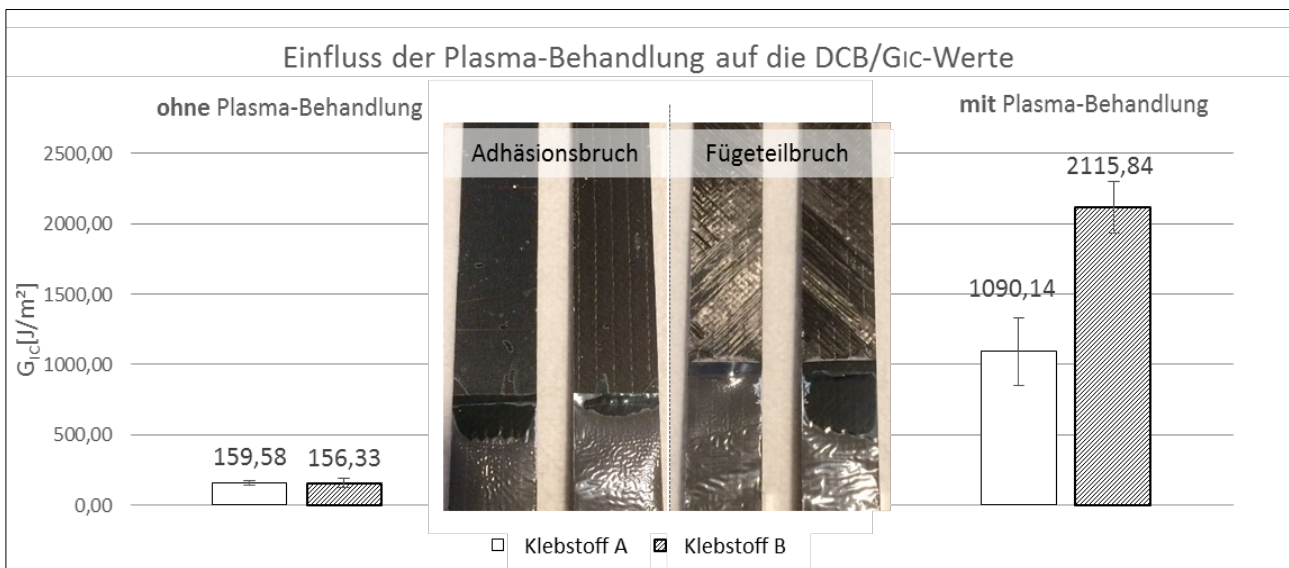


Abb. 106 Einfluss der Plasmabehandlung auf die Bruchzähigkeit (DCB)

Die maximal erreichbaren  $G_{IC}$ -Werte geben neben der zur Rissausbreitung erforderlichen Kraft auch die Qualität der Verbindungsfestigkeit an [KAT11]. Aus Abb. 106 wird ersichtlich, dass die plasmabehandelten Prüfkörper  $G_{IC}$ -Werte von durchschnittlich 1000-2000 J/m² erreichen, während die unbehandelten Proben bei  $\sim 160$  J/m² liegen. Das bedeutet, dass ein Anstieg der Verbindungsfestigkeit von 583 % für *Klebstoff A* und 1253 % für *Klebstoff B* durch die Plasmabehandlung erzielt werden konnte. Wie auch bereits die Bruchbilder der Zugscherfestigkeitsuntersuchungen (Kap. 5.2.1) zeigten, traten bei den unbehandelten Prüfkörpern Adhäsionsbrüche auf, wohingegen alle plasmabehandelten DCB-Proben in Fügeteilbrüchen versagten. Vergleichbare Werte der Bruchzähigkeiten (DCB) unbehandelter und mit 2K-Epoxidklebstoff gefügter CFK-Prüfkörper sind in verschiedenen Veröffentlichungen dokumentiert [KAT11], [TSE13], [WET13]. P. Huke et al. ermittelten  $G_{IC}$ -Werte im Bereich von 1000 J/m² für plasmaaktivierte, verklebte CFK-Prüfkörper [HUK13]. Bei einem Vergleich der beiden Klebstoffe ist auffällig, dass die unbehandelten DCB-Proben ähnliche Werte der Bruchzähigkeit erbringen, während eine Plasmabehandlung bei *Klebstoff B* einen signifikant höheren  $G_{IC}$ -Wert bewirkt. Als Ursache hierfür könnte der höhere E-Modul von *Klebstoff A* herangezogen werden, welcher unter starker Sauerstoffexposition in einer Abnahme der mechanischen Eigenschaften resultiert [DIL10], [DUN10]. Die unter Mode I ausgeübte Belastung senkrecht zur Klebfläche hat neben Schäl- und Druckbelastungen auch Zugbelastungen zur Folge [HAB09], [RAS12]. Da ein sehr hoher E-Modul mit geringeren Zugscherfestigkeiten einhergeht [DEL17], könnte auch dieser Aspekt für die kleineren  $G_{IC}$ -Werte des *Klebstoff A* verantwortlich sein.

### 5.2.4 ENF (Mode II)

Die Mode II-Belastung beinhaltet das Auftreten von Scher- und Schubbelastungen, welche im Grenzschichtbereich in Form von Delaminationen parallel zur Faserrichtung initiiert werden [KOT13], [GRE15], [MON16]. Dieser Modus beurteilt die zum Abgleiten der Rissoberfläche in der Rissebene erforderliche Kraft [GRE15], die als Energiefreisetzungsrate oder Bruchzähigkeit ( $G_{IIc}$ ) unter Mode II angegeben wird. Für die Durchführung der Mode II-Prüfung wird der End-Notched-Flexure-Test (ENF) verwendet, der einem Dreipunktbiegeversuch entspricht [DIL10], [LAF12].

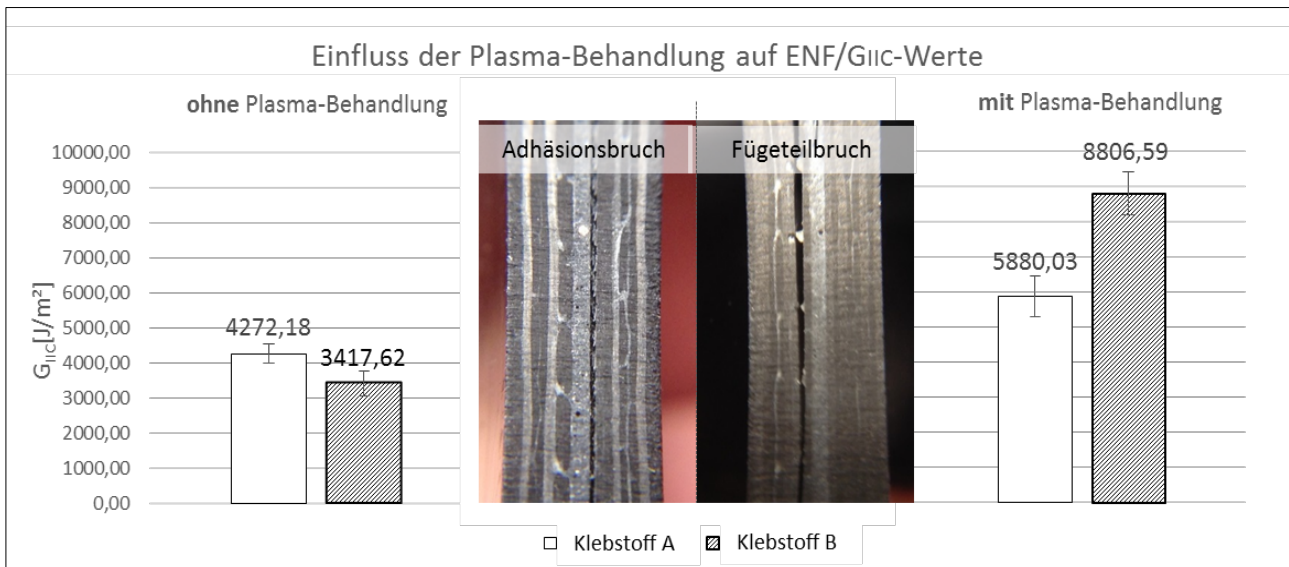


Abb. 107 Einfluss der Plasmabehandlung auf die Bruchzähigkeit (ENF)

Wie in Abb. 107 dargestellt, belaufen sich die  $G_{IIc}$ -Werte der plasmabehandelten Prüfkörper auf etwa 6000-9000 J/m<sup>2</sup>. Die unbehandelten ENF-Proben weisen Bruchzähigkeiten von 3000-4000 J/m<sup>2</sup> auf. Die Plasmabehandlung führt demnach zu einem Anstieg der Verbindungsfestigkeit um 38 % für *Klebstoff A* und 158 % für *Klebstoff B*. Die mittlere Abbildung zeigt die Versagensart der ENF-Prüfkörper auf. Unbehandelte Proben wiesen Adhäsionsbrüche auf, die plasmaaktivierten Prüfkörper versagten innerhalb eines Fügeteils. Diese Erkenntnisse decken sich mit denen aus vorhergehenden Kapiteln. Vergleichbare Bruchzähigkeiten für unbehandeltes, mit 2k-Epoxyd-Klebstoff gefügtes CFK lassen sich den Publikationen von *Ch.V. Katsiropoulos*, *R. Kottner* und *K.I. Tserpes* entnehmen [KAT11], [KOT13], [TSE13]. Aus den Mode II-Messungen geht hervor, dass *Klebstoff A* ohne Plasmabehandlung höhere mechanische Kennwerte erzielt als *Klebstoff B* und sich dieses Ergebnis nach erfolgter Plasmaaktivierung umkehrt. Da dieses Phänomen bereits bei den DCB und Zugschersproben der Fall war, könnte dieses erneut auf die angeführte Begründung des hohen E-Moduls zurückgeführt werden. Ein weiterer Ansatz könnte die schädigende Wirkung der eingebrachten funktionellen Plasmabestandteile in Wechselwirkung mit den enthaltenen Additiven oder Füllstoffen sein. Die unter Sauerstoffexposition stark abnehmenden mechanischen Eigenschaften könnten mittels des Überangebots an reaktiven Bestandteilen verstärkt werden.

## 5.2.5 Interpretation und Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus den vorangegangenen mechanischen Untersuchungen geht hervor, dass eine Plasmabehandlung der CFK-Prüfkörper vor dem Klebprozess eine beachtliche Verbesserung der mechanischen Kennwerte bewirkt. Bedingt ist dieses durch die plasmainduzierten funktionellen Gruppen, welche insbesondere in der Grenzfläche des Fügepartners CFK – Klebstoff – CFK die Ausbildung starker kovalenter Bindungen begünstigen.

Ausgehend von einer Überaktivierung des behandelten CFK-Materials, ist damit zu rechnen, dass ein bestimmter Anteil adsorbierter Moleküle in der Klebstoffgrenzfläche physi- und chemisorptiven Reaktionen unterliegt [COM05]. Mittels Wechselwirkungsreaktionen und Verbindungsbildung zwischen spezifischen CFK- und Klebstoffgruppen, kommen die herausragenden mechanischen Eigenschaften des Verbundes zustande [BIS93], die anhand von Zugscher-, DCB- und ENF-Prüfungen erzielt wurden. Auffällig waren die durchgehend höheren mechanischen Kennwerte des *Klebstoff B* nach erfolgter Plasmabehandlung. Aufbauend auf den Diffusionsergebnissen aus Kap. 5.1.4, ist der Diffusionsprozess funktioneller Gruppen nicht auf den Grenzflächenbereich beschränkt, sondern kann auch im Klebstoffinneren weiter fortschreiten. *Klebstoff B* scheint infolge seiner chemischen Zusammensetzung stattfindende Diffusionsprozesse zu unterstützen. *W. Brockmann* und *A. Baldan* begründen ausgeprägte Vernetzungsvorgänge zwischen Kettensegmenten mit dem Vorhandensein starker innerer Kohäsionskräfte, welche nur durch atomare und molekulare Interdiffusion erreicht werden können [BAL04], [BRO12]. Einerseits beeinträchtigen Diffusionsprozesse das thermodynamische als auch das chemische Gleichgewicht, andererseits werden diese bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands zwischen Klebstoff und Grenzfläche aufrechterhalten [HEN91], [LAU16]. Im Fall von *Klebstoff B* scheint die Plasmabehandlung zu einer Angleichung der Oberflächenenergien von CFK und Klebstoff zu führen, sowie eine Verteilung von polaren funktionellen Bestandteilen im Grenzflächenbereich zu fördern. *G.A. Dyckerhoff* und *S. Wu* stellten unabhängig voneinander die Theorie auf, dass maximale Adhäsionsfestigkeiten nur erreicht werden können, wenn die polaren Anteile von Klebstoff und Fügepartner nahezu identisch sind [DYC72], [WU72]. Später konnte diese Theorie durch *R. Krüger*, sowie *B. Etmanski* und *G. Ehrenstein* bestätigt werden [KRÜ80], [EHR90]. Das würde jedoch im vorliegenden Fall bedeuten, dass die Adhäsionsqualität und die Haftfestigkeit der unbehandelten Prüfkörper hochwertiger sein müssten, als dieses bei den plasmabehandelten Proben gegeben ist. Die polaren Anteile des unbehandelten CFK betragen 3,46 mN/m, die des *Klebstoffs A* und *B* 1,33 mN/m. Dahingegen liegen die polaren Anteile der aktivierten CFK-Proben bei 31 mN/m (Abschnitt I, Kap. 5.3). Anscheinend findet aufgrund des großen Unterschieds in den Polaritäten eine Angleichung der polaren Anteile zwischen CFK und Klebschicht statt, welche die Diffusionsvorgänge und die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften und charakteristischen Bruchbilder erklärt. Somit ließe sich die aufgestellte Theorie von *G.A. Dyckerhoff* und *S. Wu* bestätigen und insofern ergänzen, dass die Haftqualität von der Fähigkeit zweier Fügepartner zu einem gegenseitigen Austausch funktioneller Gruppen bestimmt wird.

Zusammenfassend betrachtet, stellt die Plasmaaktivierung für die untersuchte Materialkombination (RTM6-CFK mit strukturellen 2k-EP-Klebstoffen) einen deutlichen Zugewinn in den mechanischen Materialeigenschaften dar. *Klebstoff A* ließe sich hinsichtlich seiner Kennwerte optimieren, wenn plasmainduzierte Diffusionsprozesse und chemische Vernetzungsreaktionen mit den Klebstoff-Bestandteilen gezielt genutzt bzw. unterstützt werden könnten. Allerdings zeigten die Alterungsversuche, dass hohe polare Anteile im Grenzflächenbereich die Alterungsanfälligkeit der Verbindung fördern. Dementsprechend sollte untersucht werden, ob die in einer Fügeverbindung „eingeschlossenen“ polaren Gruppen langfristig eine Schädigung des Verbundes durch chemische Degradierung der Grundwerkstoffe herbeiführen.

### 5.3 Chemische Elementanalyse (XPS und ATR-FTIR)

Mit dem Ziel, die in Kap. 5.1 beschriebenen Diffusionsphänomene genauer analysieren und belegen zu können, wurden anhand *Klebstoff A* drei Prüfkörper mittels der Röntgenphotonenelektronen-Spektroskopie (**XPS-Analyse**) betrachtet. Dafür wurden eine unbehandelte CFK-Klebstoff-Probe und jeweils eine plasmabehandelte Probe mit der Klebschichtdicke 160 und 300 µm vorbereitet und an dem Zeitpunkt ihres aus der Oberflächenenergie resultierenden Diffusionsmaximums untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 108 angeführt und zeigen die Mittelwerte der Elementanalysen für Schichtdicke 160 und 300 µm (CFK/Klebstoff mit ADP behandelt).

	C [at%]	O [at%]	N [at%]	Si [at%]
CFK /Klebstoff A unbehandelt	84,1 ± 1,0	8,4 ± 0,3	2,8 ± 0,3	4,8 ± 0,2
CFK /Klebstoff A mit ADP behandelt	83,3 ± 1,0	8,7 ± 0,3	2,9 ± 0,3	5,1 ± 0,2

Abb. 108 XPS-Messungen der Klebstoff-Oberfläche

Entgegen den Erwartungen lassen die XPS-Untersuchungen keine signifikanten Unterschiede zwischen den unbehandelten und den plasmabehandelten Prüfkörperoberflächen erkennen. Unter Einbeziehung von Standardabweichungen und möglicher Messungenauigkeiten können die Werte als identisch angesehen werden. Der Anteil des auf der Klebstoffoberfläche detektierbaren Siliziums von etwa 5 % liegt in Form von SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>3</sub> und SiO<sub>x</sub> vor. Dieses lässt sich auf die im Klebstoff enthaltenen Füllstoffe zurückführen, welches vom Klebstoffhersteller bestätigt wurde.

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen ergab sich die Schlussfolgerung, dass die XPS-Analyse kein geeignetes Untersuchungsverfahren für die auftretenden Diffusionsphänomene darstellt. Die Veränderungen der polaren und dispersen Anteile auf der Klebstoffoberfläche scheinen empfindlich auf die Messatmosphäre der XPS-Untersuchung zu reagieren. Einerseits könnte das zur Messung erforderliche Vakuum die Diffusionsprozesse beschleunigen, so dass sich der Zeitpunkt des ermittelten Diffusionsmaximums verschiebt (es ist anzumerken, dass die Zeitdauer von Einschleusung der Prüfkörper, Aufbau des Vakuums bis zur Messung eine Stunde in Anspruch nimmt). Andererseits kam es bei den untersuchten Prüfkörpern zu Aufladungseffekten der Klebstoffoberflächen, wodurch ungenaue Messsignale möglicherweise die Messergebnisse verfälscht haben.

Ergänzend zu den XPS-Messungen wurden zwei Prüfkörper des mit *Klebstoff A* versehenen CFK – ein Probe-körper ohne vorherige Plasmaaktivierung, einer mit Plasmaaktivierung – mittels der Abgeschwächten Total Reflexion (**ATR-FTIR**) untersucht. Die Untersuchung sollte den Unterschied funktioneller Gruppen an der CFK-Oberfläche sichtbar machen. Für die Klebschichtdicke von 200 µm wurde die Untersuchung zum Zeitpunkt des Diffusionsmaximums bei 7,5 h nach Prüfkörperfertigung durchgeführt.

Da über das Verfahren funktionelle Gruppen überwiegend qualitativ erfasst werden, ließ sich damit keine deutliche Änderungen des Absorptionsspektrums ermitteln. Geringfügige Abweichungen waren zwar sichtbar, quantitativen Änderungen, wie sie z.B. über die Kontaktwinkelmessung möglich sind, können nicht festgehalten werden. Anhand Abb. 109 wird ersichtlich, dass die für den Klebstoff spezifischen funktionellen Gruppen bis zu einer Wellenzahl von ~ 1504 cm<sup>-1</sup> detektierbar sind. Unterhalb dieses Bereichs ist die Identifizierung der Banden kompliziert und ungenau. Die durch Plasma bedingte Änderung des polaren Anteils an der Klebstoffoberfläche würde jedoch in diesem Bereich auftreten. Allgemein zeigt das Absorptionsspektrum im Bereich von unter 1500 cm<sup>-1</sup> bei der untersuchten Probe hauptsächlich kohlenstoff- und stickstoffbasierte Gruppen, die für die Klebstoffmoleküle als auch für die plasmainduzierten funktionellen Gruppen charakteristisch sind. Bei ~ 908 cm<sup>-1</sup> lassen sich nicht abreagierte Epoxidreste nachweisen, die auf ein Ungleichgewicht zwischen Klebstoff und Härter hinweisen. Um eine unvollständige Härtingsreaktion ausschließen zu können,

wurde als Ergänzung eine zwei Monate alte Probe untersucht. Diese zeigte ebenso das Vorhandensein nicht abreagierter Epoxidgruppen. Diese Epoxidreste neigen aufgrund ihrer Reaktivität entsprechend stärker zu alterungsbedingten Abbaureaktionen durch freie Radikale und führen insgesamt zu einer Materialschwächung.

Eine quantitative Analyse der CFK-Prüfkörper wäre mit Hilfe neuester Gerätetechnik und fundierter Erfahrungen auf dem Gebiet der Detektion kohlenstoffbasierter Materialien durchaus möglich. Zudem sollte die Analyse der CFK-Klebstoffproben über die ATR-FTIR zunächst mit der Beurteilung der Absorptionsspektren der Reinmaterialien (Harz mit/ohne Plasma und Klebstoff mit/ohne Plasma) beginnen. Somit stellt das ATR-FTIR ein vielversprechendes Verfahren für die Identifizierung plasmainduzierter Grenzflächenreaktionen dar. Das Funktionsprinzip des Verfahrens ist in Kap. 7.3 erklärt.

Abschnitt III

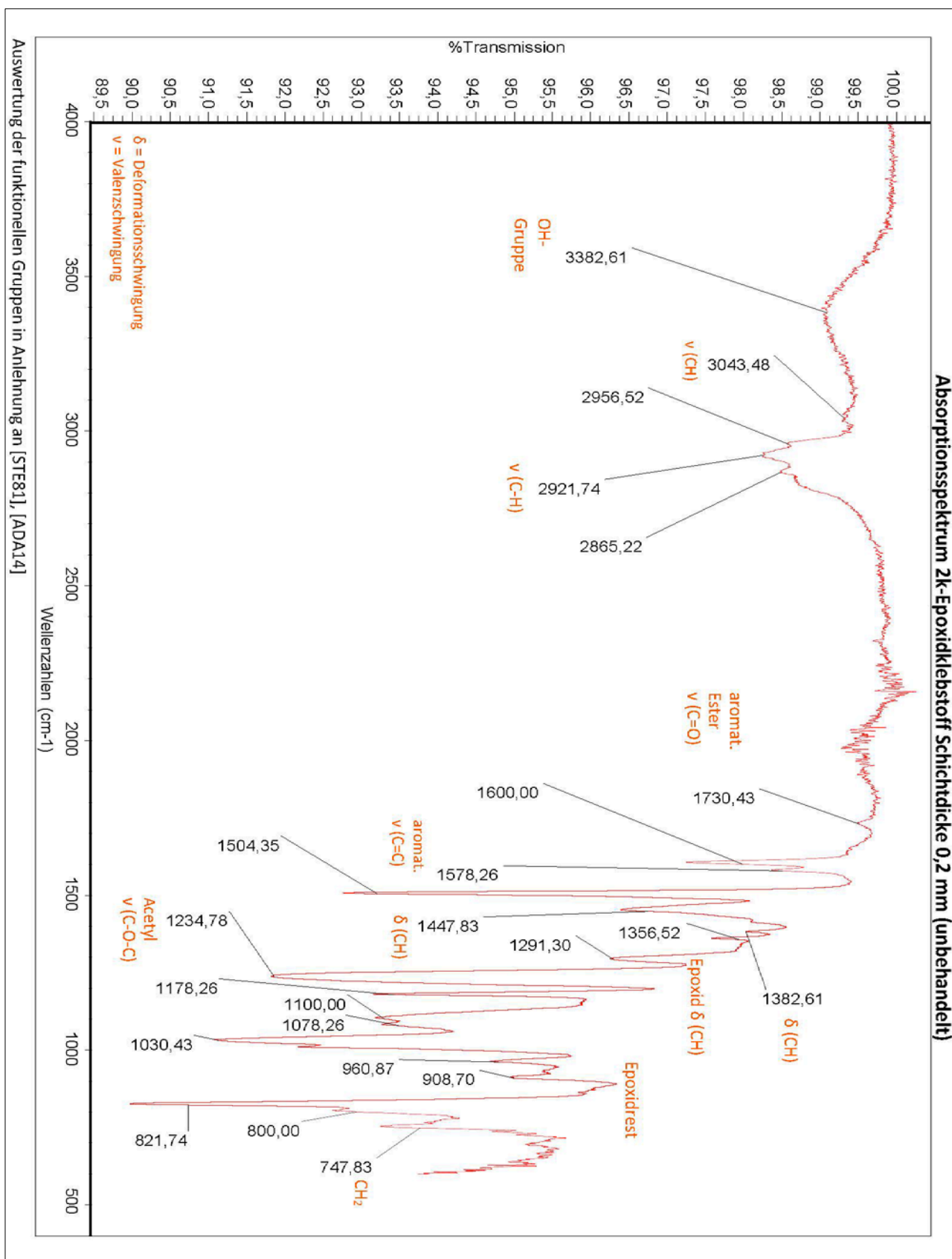


Abb. 109 Absorptionsspektrum Klebstoff A (200 µm)



## 6 Zusammenfassung und Ausblick Abschnitt III

Abschnitt III befasst sich mit den Auswirkungen der Plasmabehandlung bezüglich stattfindender chemischer Reaktionen und Wechselwirkungsvorgänge in den Grenzflächen zweier Fügepartner. Zu diesem Zweck wurden zwei strukturelle kalthärtende 2k-Epoxidklebstoffe ausgewählt und jeweils mit zuvor aktiviertem CFK-Material gefügt. Dabei zeigten die über die Plasmaaktivierung angelagerten reaktiven Atome/Moleküle eine gewisse Mobilität in und durch die Klebschicht hindurch, welche in Form von Diffusionsvorgängen erklärt werden konnte. Diese Diffusionsphänomene ließen sich indirekt über die Veränderung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenenergie-Messung sichtbar machen. Die Höhe dieser Messwerte ermöglichte es, Rückschlüsse auf die Quantität und die Qualität der Vernetzungsreaktionen zwischen CFK und Klebschicht zu ziehen. Somit konnte eine Prognose über die resultierenden Adhäsionseigenschaften der Fügeverbindung getroffen und experimentell bestätigt werden.

Im Rahmen der Untersuchung von Adhäsions- und Haftqualität der CFK-Klebverbindung erfolgte die Aufteilung in zwei Versuchsbereiche – die Grundlagenversuche und die darauf aufbauenden mechanischen Kennwertermittlungen. Die Ergebnisse dieser zwei Bereiche sind Kap. 5.1.4 und 5.2.5 zu entnehmen und werden hier in aufgelisteter Form zusammengefasst.

### Grundlagenversuche: Ergebnisse der aus der Oberflächenenergie resultierenden Diffusionsmessungen

- Die Anlagenparameter der Plasmaaktivierung (z.B. Abstand und Geschwindigkeit der Düse) bestimmen die Anzahl der an CFK und Klebschicht adsorbierenden und diffundierenden, reaktiven Moleküle/funktionellen Gruppen. Bei einer Überaktivierung des CFK ist daher von einer „indirekten Plasmaaktivierung“ der Klebschicht auszugehen.
- Das aus der OFE resultierende Diffusionsmaximum ist unabhängig von der Klebschichtdicke. Im flüssigen Zustand des Klebstoffs finden chemisch-physikalische Reaktionen und Wechselwirkungen statt, welche sowohl für eine Störung des thermodynamischen und stöchiometrischen Gleichgewichts verantwortlich sind, aber auch als Triebfeder der Diffusion fungieren. Es kommt zur Bildung kovalenter Bindungen und Reaktionen mit Klebstoffbestandteilen in einem bestimmten Schichtdickenbereich. Ist der Klebstoff ausgehärtet, liegt ein bestimmter Anteil ungebundener Moleküle oder Gruppen vor, die sich auf der Suche nach einem Reaktionspartner durch das restliche Klebstoffvolumen bewegen. Die Anzahl der an der Oberfläche detektierbaren polaren und dispersen Bestandteile ist folglich immer identisch.
- Füllstoffe und Klebstoffadditive können in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung mit den eingebrachten Plasmabestandteilen reagieren, sowie Diffusionsvorgänge positiv als auch negativ beeinflussen. Dabei führt eine ähnliche chemische Struktur zu einer höheren Konzentration polarer Oberflächenanteile, welche auch durch diffundierende Füllstoffe ausgelöst werden kann.
- XPS-Messungen der Klebschichtoberflächen erwiesen sich aufgrund der fehlenden Sensibilität der Messmethode für die Detektion von polaren funktionellen Gruppen als ungeeignet. Des Weiteren führten die messbedingten Druckverhältnisse zu einer Veränderung der zeitabhängigen Diffusionsmaxima. Die ATR-FTIR-Messungen konnten ein qualitatives Absorptionsspektrum der Proben aufzeigen, quantitativen Änderungen an der Klebstoffoberfläche plasmaaktivierter Prüfkörper ließen sich nicht detektieren.

### Ergebnisse der mechanischen Kennwertermittlung

- Die Plasmabehandlung erzielte bei allen mechanischen Untersuchungen einen signifikanten Anstieg der mechanischen Materialeigenschaften. Dabei gelang es auch, den Zusammenhang zu den diffundierenden polaren Plasmabestandteilen herzustellen. Das Vorhandensein von polaren Gruppen in

den Grenzflächen CFK – Klebstoff – CFK veränderte das Bruchbild der Fügeverbindung von unerwünschten Adhäsionsbrüchen hin zu den gewünschten Fügeteilbrüchen. Dieses lässt sich wie folgt erklären: Durch den Aktivierungsvorgang verändert sich der Gehalt an polare Gruppen an der CFK-Oberfläche. Für eine hochwertige Adhäsionsqualität ist jedoch ein vergleichbarer Anteil polarer Bestandteile beider Fügepartner unerlässlich. Durch stattfindende Diffusionsprozesse im Grenzflächenbereich der Fügepartner nähern sich die polaren Anteile einander an, bis ein ausgeglichenes Verhältnis hergestellt ist. Mit diesem Angleich geht nicht nur eine verbesserte Netzwerkbildung zwischen den Fügepartnern einher, sondern ermöglicht ebenfalls durch die im Klebstoff stattfindenden Diffusionsprozesse eine Verstärkung der kohäsiven Materialeigenschaften.

- Anhand des Alterungsverhaltens der geklebten CFK-Verbindungen ist zu erkennen, dass eine Plasmabehandlung auch unter feuchtwarmen Langzeitbedingungen wesentlich höhere Verbindungsfestigkeiten garantieren kann, als dieses mit unbehandelten Materialien erreichbar ist. Dennoch zeigte sich bei dem Klebstoff mit dem höheren polaren Oberflächenanteil, eine ausgeprägte Abnahme der mechanischen Kennwerte. Dieses lässt die Schlussfolgerung zu, dass ein hoher Anteil an polaren Bestandteilen Alterungsprozessen stärker unterliegt und der Klebstoff einen Großteil seiner mechanischen Eigenschaften durch oxidationsbedingte Abbaureaktionen einbüßt.
- Demzufolge muss erwähnt werden, dass die Plasmabehandlung an sich, auch zu einer chemischen Materialdegradierung beiträgt. Der Einsatz von Atmosphärendruckplasma bringt eine hohe UV-Belastung mit sich, die wiederum in Form von freien Radikalen durch Kettenabbaureaktionen das Netzwerkgefüge schwächt. Auch die eingebrachten Sauerstoffmoleküle sind prädestiniert unter Anwesenheit von Feuchtigkeit die chemisch-physikalischen Werkstoffeigenschaften herabzusetzen.

Treten zwei Fügepartner über ihre Grenzflächen in Kontakt miteinander, entscheidet letztendlich Ihre Fähigkeit zum Austausch funktioneller Gruppen, sowie gegenseitige chemisch-physikalische Wechselwirkungsreaktionen über den Adhäsionserfolg und die Kohäsionseigenschaften beider Materialien. Nur wenn beide, Adhäsions- und Kohäsionskräfte, auf gleichem, ausreichend hohem Niveau vorliegen, können sie gemeinsam die hohe Haftfestigkeit einer Fügeverbindung gewährleisten.

Für weiterführende Untersuchungen wäre eine Parameter-Anpassung der Plasmaanlage hinsichtlich eines verringerten Eintrags funktioneller Gruppen in das CFK und daraus resultierender Veränderung der Diffusionsphänomene von großem Interesse. Des Weiteren könnten sich studentische Abschlussarbeiten zum einen der Überprüfung der Wirksamkeit und des Einflusses der polaren Bestandteile auf die Langzeitstabilität (> 1000 h) der Klebstoffe A und B widmen. Zum anderen wäre im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Klebstoffhersteller, die Beurteilung einer eventuell schädigenden Wirkung der in den Fügepartnern befindlichen funktionellen Bestandteile denkbar. Da die beiden untersuchten Klebstoffe unterschiedliche Elastizitätsmodule aufweisen, könnte ein Material mit vergleichbarem E-Modul herangezogen werden, an welchem die Auswirkung der vorhandenen polaren Gruppen auf den Verlauf des E-Moduls während der Alterung betrachtet werden könnte.

Für den Klebstoffhersteller wäre für die Zertifizierung des Klebstoffs A, eine Untersuchung der Wechselwirkungsreaktionen zwischen Additiven/Füllstoffen sowie funktionellen Gruppen der Umgebungsatmosphäre und/oder Plasmabestandteilen lohnenswert. Zusätzlich ließen sich durch die Reduzierung des E-Moduls andere mechanische Eigenschaften verbessern, so dass der Klebstoff die zur Zertifizierung erforderlichen Kennwerte erreicht. Weiterhin kann eine tiefergehende ATR-FTIR-Analyse von großem Nutzen sein. Diese bietet ein umfangreiches Potential für weitere detaillierte Untersuchungsmöglichkeiten der Grenzflächenreaktionen funktioneller Gruppen.

Allgemein gilt es, ein für die beschriebenen Diffusionsphänomene zuverlässiges und aussagekräftiges Analyseverfahren zu entwickeln, mit welchem letzten Endes auch ein tiefergehendes Verständnis der Adhäsions- und Haftungsproblematik gewonnen werden kann.



## 7 Anlagentechnik und Untersuchungsmethoden

Für die Bestimmung der mechanischen Kennwerte der Klebstoffe wird die Universalprüfmaschine Zmart.Pro (1464) der Fa. Zwick Roell GmbH eingesetzt. Diese übt eine monoton ansteigende, einachsige Belastung auf die Prüfkörper aus, um somit die Festigkeits- und Verformungseigenschaften bewerten zu können. Die Anlage verfügt über eine bewegliche und eine feststehende Traverse mit Kraftmessdose. Während der Materialprüfung wird die bewegliche Traverse über zwei Spindeln mit definierter Geschwindigkeit nach unten bewegt und ermöglicht die softwaregesteuerte Erzeugung eines Kraft-Zeit-Diagramms bis zum Eintritt des Materialversagens.

Die folgenden Kapitel beinhalten Beschreibungen der eingesetzten Prüfverfahren und geben die dazugehörigen Prüfkörpergeometrien sowie erforderliche Berechnungsgrundlagen an.

### 7.1 Zugscherversuche und Aramis-Dehnungsmessungen

Bei Zugscherversuchen wird nach DIN EN 1465 die geometrieabhängige Verbindungsfestigkeit eines Werkstoffs aus dem Verhältnis der Versagenskraft zur Verbindungsfläche bestimmt [MON16]. Dazu werden zwei starre Fügepartner einschnittig überlappend verklebt. Die Versagenskraft-bzw. Spannung wird bestimmt, indem die Klebschicht durch eine parallel zur Probe aufgebrachte Zugkraft gesichert wird [DIN09], [OTT17]. Die Zugscherprüfung führt zum Auftreten von Normal- und Schubspannungen, welche in Form eines zusammengesetzten Spannungszustandes in den Überlappungsenden ihr Maximum erreichen [RAS90], [HEN92], [DIL10], [DUN10]. Der Anteil der Normalspannung ist dabei höher als der Schubspannungsanteil und bewirkt in den Überlappungsenden der Verklebung eine zusätzliche Schälbelastung [RAS90]. Ein Versagen tritt ein, wenn die Tragfähigkeit von Klebschicht und/oder Fügepart die Haftfestigkeit des Klebstoffs überschreitet [RAS90], [CRO05], [SIL10]. Abb. 110 stellt den schematischen Aufbau einer Zugscherprobe in mm dar. Der Überlappungsbereich der Klebschicht liegt bei 12,5 mm.

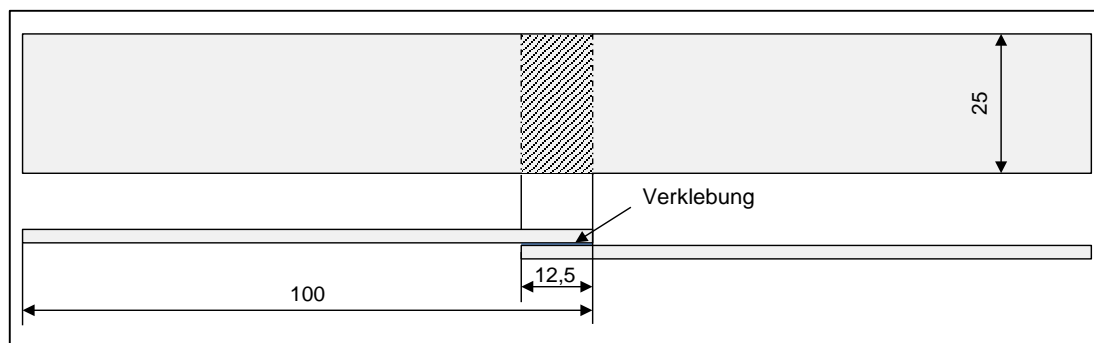


Abb. 110 Schematische Darstellung einer Zugscherprobe nach DIN EN 1465, in Anlehnung an [DUN10]

Nachteilig beim Zugscherversuch ist die bereits erwähnte ungleichmäßige, multiaxiale Spannungsverteilung [DUN10]. Bei steigender Prüfkraft erfahren die Prüfkörper aufgrund ihrer endlichen Steifigkeit eine Verformung in der Umgebung des zu prüfenden Bereichs. Eine senkrecht zur Verbindungsfläche auftretende Kraft tritt auf [MON16], [OTT17]. Dieses ist in Abb. 111 erkennbar. Dargestellt ist anhand der gestrichelten Linie, die wirkende Kraft in einer Zugscherprobe vor der Kraftaufbringung (a) und die Veränderung des Kräfteverlaufs unter Belastung (b) mit der resultierenden senkrechten Kraft im Überlappungsbereich. Um den Kräfteverlauf der verklebten Prüfkörper auszugleichen, verformt sich die Klebschicht unter Normalbelastung bzw. Schälspannung [HAR86], [POC12], [KOT13]. Belastungen werden dabei vom Klebschichtinneren nach außen weitergegeben, bis eine Schwachstelle die Lastweitergabe behindert und die Verbindung versagt [HAR86].

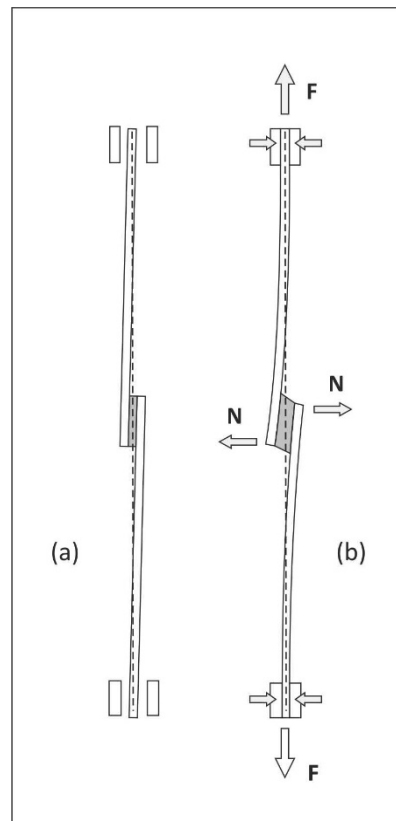


Abb. 111 Verteilung der Zugscherkräfte in der Klebefuge, angelehnt an [POC12], [KOT13]

Aufgrund der auftretenden Spannungskonzentrationen kann die Festigkeit der Verbindung nur über einen über die Fügefläche gemittelten Wert angegeben werden [MON16]. *M. Rasche* führt an, dass die mittels des Zugscherversuchs gemessenen Kenndaten zur Dimensionierung von Klebverbindungen nur ansatzweise geeignet sind, da der Versuch von einer Kurzzeitbelastung der Fügepartner ausgeht [RAS90]. Des Weiteren muss erwähnt werden, dass die spezifischen Fügeteileigenschaften und die Fügepartnergeometrien einen entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse der Zugscherprüfung ausüben [HEN92]. So spielt die Klebschichtdicke z.B. eine wichtige Rolle für die Klebfestigkeit einer Verbindung [RAS12]. Die Wahrscheinlichkeit von Fehlstellen im Material steigt mit zunehmender Klebschichtdicke [BRU57], [HAR86] woraus sich insgesamt geringere Klebfestigkeiten ergeben [DEP02], [KEL05]. *N.A. De Bruyne* erwähnte bereits im Jahr 1957, dass die Verbindungsfestigkeit mit abnehmender Klebschichtdicke steigt und daher dünne Schichten zu bevorzugen sind. Zwar unterliegen dünne als auch dicke Klebschichten Schrumpfungs-, Ausdehnungs- oder Quellprozessen, auftretende Kräfte fallen jedoch bei den dünnen Schichten geringer aus. Auch die Adhäsionskräfte zum Fügepartner werden durch das Quellen oder Schrumpfen einer dicken Schicht stärker beeinträchtigt als durch das einer dünnen Schicht [BRU57], [RAS90]. Das Department of Defence der U.S. Army gibt die Empfehlung, Klebschichtdicken von 125-390  $\mu\text{m}$  auch nicht zu unterschreiten [DEP02], da dünnere Schichten die Gefahr von nicht benetzten Bereichen mit sich bringen [RAS12]. Für die durchgeführten Zugscherprüfungen als auch für die bruchmechanischen Untersuchungen wurden daher Klebschichtdicken von 200 bis 300  $\mu\text{m}$  gewählt.

Um das Auftreten von Spannungskonzentrationen und das resultierende Verformungsverhalten in den Klebschichten der Zugscherproben unter Krafteinleitung zu beurteilen, wurde die Aramis 3D-Verformungsanalyse herangezogen. Über das Aramis System sind mithilfe des Prinzips der digitalen Bildkorrelation berührungslose und materialunabhängige Messungen durchführbar. Die optischen Sensoren der Aramis 3D Kamera liefern Messdaten der Bauteilgeometrien, sowie der dreidimensionalen Verschiebungen und Verformungen während der Kraftaufbringung. Auf diese Weise lassen sich Dehnungsspitzen exakt lokalisieren und das Verformungsverhalten der Probekörper veranschaulichen [LÖB15], [GOM17].

Damit das Verschiebungsfeld des Prüfkörpers mit der dazugehörigen Zugkraft exakt aufgezeichnet werden kann, erfordert die Messung über das Aramis Kamerasystem eine Markierung der Prüfkörper in Form eines kontrastreichen Spritzmusters der Oberfläche [GOM09], [DUN10]. In Abb. 112 ist eine in die Zugprüfmaschine eingebaute Zugscherprobe unter starker Beleuchtung erkennbar. Links in der Mitte ist die vergrößerte Darstellung der mit einem Muster markierten Zugscherprobe sichtbar.



Abb. 112 Zugscherprüfung mit Aramis 3D-Verformungsanalyse

## 7.2 DCB und ENF

Die Prinzipien der bruchmechanischen Verfahren Double-Cantilever-Beam und End-Notched-Flexure sind identisch und zielen auf die Bestimmung der Bruchzähigkeit, bzw. der Energiefreisetzungsrate ab [LAF12], [MON16]. Betrachtet wird stets das Gleichgewicht zwischen elastischer Energie im Prüfkörper, eingebracht durch eine äußere Kraft, und dem Rissfortschritt an der Grenzfläche [OTT17]. Aus diesem Gleichgewicht ergibt sich die Energiefreisetzungsrate  $G$  [J/m<sup>2</sup>], welche auf das Bruchkriterium von A.A. *Griffith* (1920) und G. *Irwin* (1958) zurückzuführen ist [SIM06]. Dieses besagt, dass eine Rissausbreitung ( $A$ ) nur erfolgt, wenn die bei der Ausbreitung geleistete Arbeit ( $W$ ) größer oder gleich der Änderung der gespeicherten Energie ( $U$ ) und der im Riss absorbierten Energie ( $G$ ) ist. Die Bruchausbreitung kann also nur erfolgen, wenn  $G$  einen kritischen Wert  $G_c$  überschreitet [SIM06], [DIL10], [LAF12]. Dargestellt ist der Zusammenhang in (1):

$$G = \frac{\partial(W-U)}{\partial A} \quad (1)$$

$G$	Energiefreisetzungsrate	[J / mm <sup>2</sup> ]
$W$	Arbeit	[J]
$U$	Elastische Energie	[J]
$A$	Rissfläche	[mm <sup>2</sup> ]

Die Energiefreisetzungsrate kann mit der Bruchzähigkeit  $K_c$  in Verbindung gebracht werden, die die bruchmechanische Betrachtung von Werkstoffen mit hohen Zähigkeiten beschreibt, wohingegen die kritische Energiefreisetzungsrate  $G_c$ , die Energieabsorption betrachtet [SIM06]. Sie ist identisch mit der Energie, die benötigt wird eine neue Oberfläche zu bilden [DIL10]. Die Länge der Bruchausbreitung wird dabei von verschiedenen Faktoren bestimmt, z.B. der verfügbaren Energiefreisetzungsrate, den viskoelastischen Materialeigenschaften, den Umweltbedingungen, sowie der auftretenden Bruchart. Materialbrüche können durch drei verschiedene Belastungsarten herbeigeführt werden, von denen in der vorliegenden Arbeit zwei eingesetzt wurden. Mode I oder  $G_{IC}$ , erzeugt eine Rissöffnung im Prüfkörper, während Mode II ( $G_{IIC}$ ) die Fügepartner auf Längsscherung beansprucht [DIL05], [POC12], [GRE16]. Zu beachten ist, dass eine Beurteilung der Bruchzähigkeit von Faserverbundwerkstoffen nicht ausschließlich anhand eines Mode I-Bruchs erfolgen sollte [WU82]. In Abb. 113 sind die betrachteten Belastungsarten verdeutlicht. Die Faserorientierung der untersuchten Prüfkörper ist schematisch veranschaulicht.

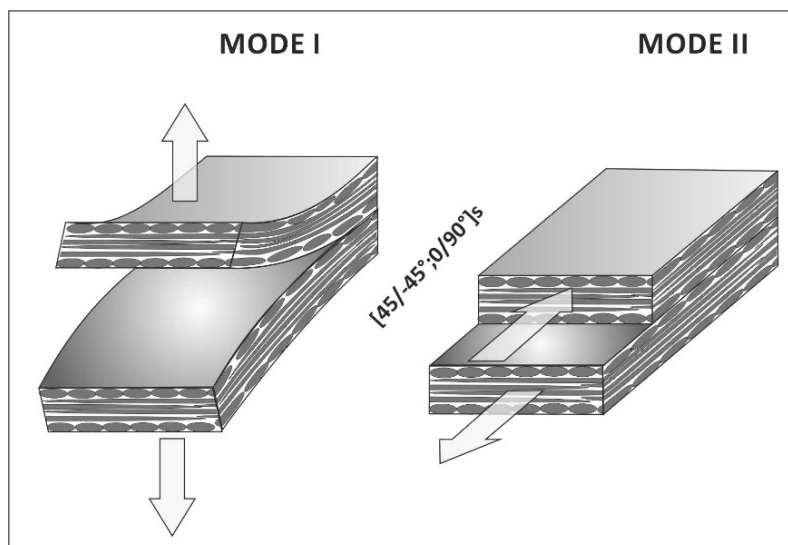


Abb. 113 Beanspruchungsarten Mode I/II

## 7.2.1 DCB – Double Cantilever Beam ( $G_{IC}$ )

Das Mode I-Prüfverfahren ist der DCB-Test nach ASTM D5528, ein standardisiertes Prüfverfahren für reine CFK-Probekörper. Dafür werden Prüfkörper gefertigt, welche über eine eingebrachte Trennfolie verfügen, die während der Krafteinbringung als Initialriss der Klebschicht fungiert und die Rissausbreitung einleitet. Somit kann der Rissfortschritt in Abhängigkeit von der anliegenden Kraft ermittelt werden [AST08], [DUN10], [BLA11]. Der DCB-Test ist in Abb. 114 schematisch dargestellt.

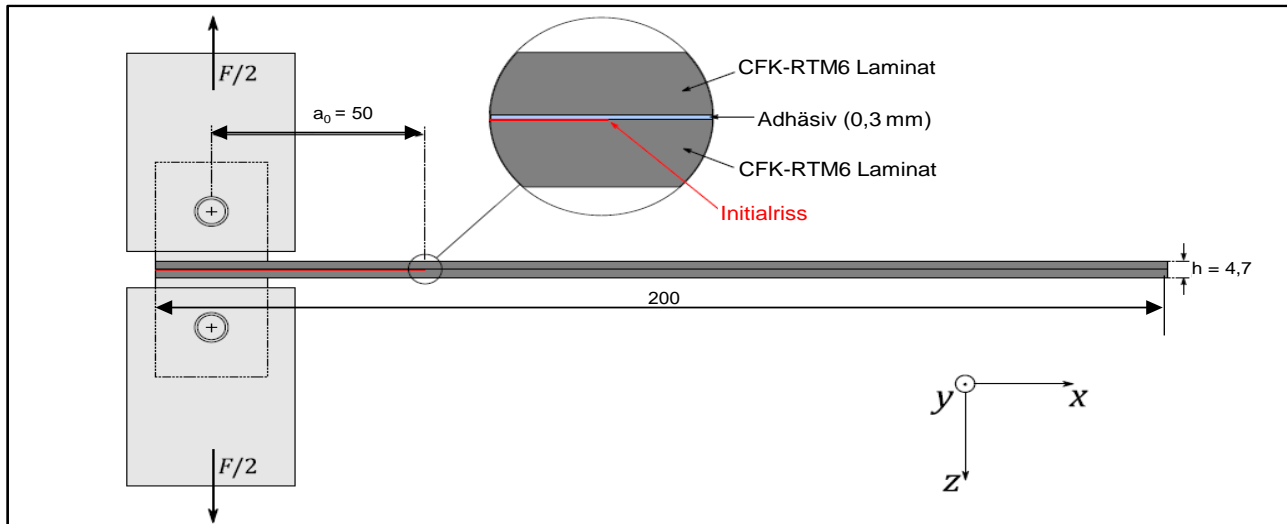


Abb. 114 Schematische Darstellung des DCB-Tests nach ASTM D5528, angelehnt an [AST08], [MON16]

Die ASTM D5528 schreibt eine Prüfkörperlänge von mindestens 125 mm, eine Breite von 20-25 mm und eine Gesamtdicke von 3-5 mm vor. Die Linie der Krafteinleitung zur Spitze des Initialrisses ( $a_0$ ) soll 50 mm betragen. Die gefertigten Prüfkörper wiesen eine Länge von 200 mm und eine Breite von 20 mm auf, wobei der Initialriss durch eine doppelagig eingebrachte Trennfolie realisiert wurde. Die CFK-Lamine wurden über eine Klebschichtdicke von 300  $\mu\text{m}$  gefügt, woraus sich eine Gesamthöhe der Prüfkörper von 4,7 mm ergab. Die Lasteinleitung erfolgte über Lasteinleitungsblöcke, die mit dem 2k-EP-Klebstoff AD895 (aus Abschnitt II) verklebt wurden. Risseinleitung und Rissfortschritt wurden mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min erreicht.

Für die Auswertung der kritischen Energiefreisetzungsrate ( $G_{IC}$ ) wurde die „Modified Compliance Calibration Methode“ genutzt:

$$G_{IC} = \frac{3F^2 C^{2/3}}{2A_1 b h} \quad (2)$$

$G_{IC}$	Kritische Energiefreisetzungsrate	[J / mm <sup>2</sup> ]
$F$	Kritische Kraft (erstmalig Delaminationswachstum)	[N]
$C$	Nachgiebigkeit	[mm/N]
$A_1$	Steigung der Ausgleichsgeraden über $a/h - C^{1/3}$	[(mm/N) <sup>-1/3</sup> ]
$b$	Probenbreite	[mm]
$h$	Probendicke	[mm]

Auf die Beschreibung der Auswertemethode wird in dieser Arbeit nicht eingegangen, bei Bedarf können Informationen dazu der Literatur [MON16], [OTT17] entnommen werden.

### Abschnitt III

Abb. 115 zeigt den Rissfortschritt der untersuchten CFK-Prüfkörper. Die Kraftaufbringung zur Rissausbreitung erfolgte mithilfe der in die Prüfmaschine eingespannten Lasteinleitungsblöcke aus Edelstahl (Kantenlängen jeweils 20 mm). Zu erkennen ist im vorderen Bereich der Prüfkörper die eingebrachte Trennfolie zur Riss-Initiierung. Die Rissfortpflanzung findet bei den plasmabehandelten Prüfkörpern nicht an der Grenzfläche zwischen Klebschicht und CFK statt, sondern verläuft durch den Faserlagenaufbau des CFK. Somit stellt in diesem Fall der Faserverbundwerkstoff das schwächste Glied des Materialverbundes dar.

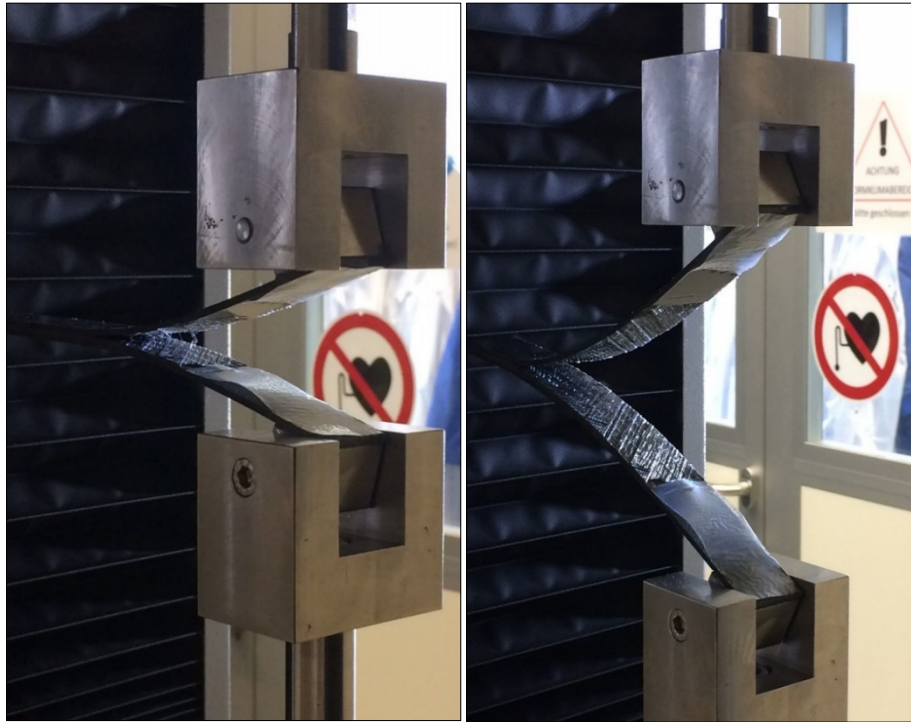


Abb. 115 DCB-Versuchsaufbau mit eingespannten Load-Blocks und Rissausbreitung durch das CFK

### 7.2.2 ENF – End-Notched-Flexure ( $G_{IIC}$ )

Das Mode II-Prüfverfahren stellt ebenso wie Mode I, ein nach ASTM D7905 standardisiertes Prüfverfahren für reine CFK-Probekörper dar.

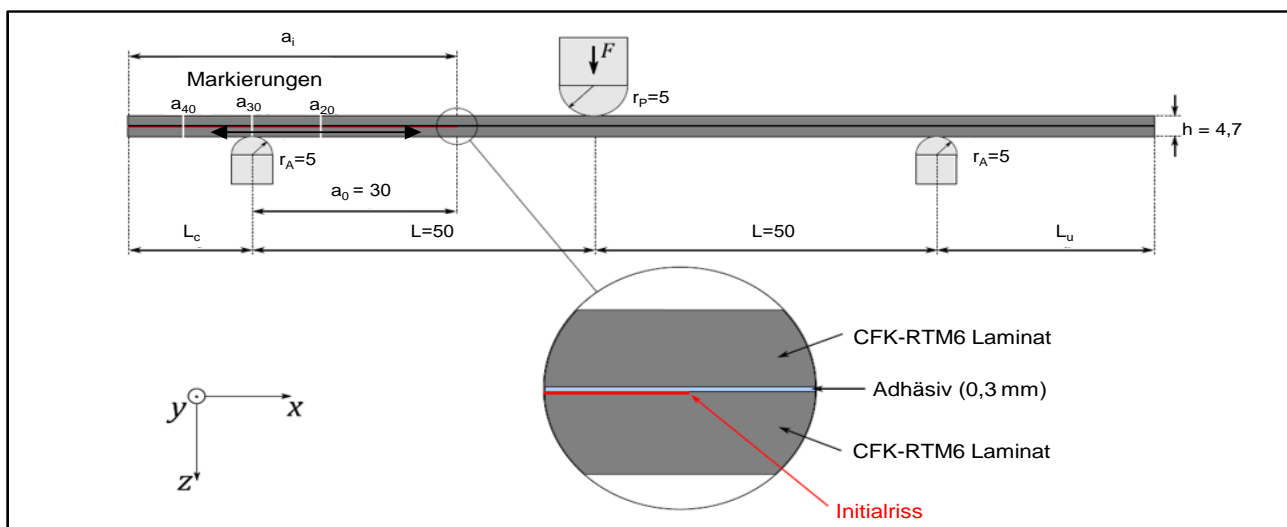


Abb. 116 Schematische Darstellung des ENF-Tests nach ASTM D7905, angelehnt an [AST14], [MON16]



Dazu werden Probekörper mit integriertem Initialriss im Rahmen eines 3-Punkt-Biegeversuchs belastet und der Rissfortschritt durch die resultierende Schubbelastung beobachtet [DUN10], [LAF12], [AST14], [MON16]. Die ASTM D7905 definiert eine Initialrisslänge von  $a_i \geq 45$  mm, eine rissfreie Prüfkörperlänge von mindestens 115 mm und eine Breite von 19-26 mm. Die Gesamtdicke der Prüfkörper soll zwischen 3,4 und 4,7 mm betragen. Entsprechend konnten für die ENF- und DCB-Tests identische Probekörper verwendet werden. Die Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min wurde gemäß der Vergleichbarkeit zu den DCB-Proben gewählt. Abb. 116 zeigt die Messung der Nachgiebigkeit der Probekörper auf, welche an unterschiedlichen effektiven Risslängen  $a_{20} = 20$  mm und  $a_{40} = 40$  mm durchgeführt wurden. Hierfür wurde jeder Prüfkörper an den eigens dafür aufgetragenen Markierungen auf dem entsprechenden Auflager abgelegt und bis zur halben, erwarteten Versagenslast beaufschlagt, ohne jedoch ein Risswachstum hervorzurufen. Die sich ergebenden Nachgiebigkeiten  $C_{20}$  und  $C_{40}$ , sowie die Nachgiebigkeit der eigentlichen Prüfung  $C_{30}$  bis zum Bruch bei  $a_{30} = 30$  mm, werden für die spätere Berechnung der Ausgleichsgeraden (m) der Compliance Calibration Methode benötigt.

Die Ermittlung der Bruchzähigkeit ( $G_{IIC}$ ) erfolgte mittels der „Compliance Calibration Methode“:

$$G_{IIC} = \frac{3mF^2a_0^2}{2b} \quad (3)$$

$G_{IIC}$	Kritische Energiefreisetzungsrate	[J / mm <sup>2</sup> ]
$M$	Steigung der Ausgleichsgeraden über $C-a^3$	[mm/Nmm <sup>3</sup> ]
$F$	Maximale Kraft	[N]
$a_0$	Effektive Risslänge	[mm]
$b$	Probenbreite	[mm]

Auf die Beschreibung der Auswertemethode bzw. der Korrekturfaktoren wird in dieser Arbeit nicht eingegangen, bei Bedarf können Informationen dazu der Literatur [MON16], [OTT17] entnommen werden.

Abb. 117 verdeutlicht den Aufbau des ENF-Prüfverfahrens anhand der untersuchten CFK-Probekörper. Der Rissfortschritt wird besonders deutlich in Abb. 107 ersichtlich. Die unbehandelten Prüfkörper versagen im Grenzschichtbereich Klebstoff – CFK. Die plasmabehandelten Proben versagen dagegen durch die Rissausbreitung im Faserlagenaufbau. Ebenso wie bei den DCB-Tests stellt auch hier der Faserverbundwerkstoff den limitierenden Faktor der Verbundfestigkeit dar.

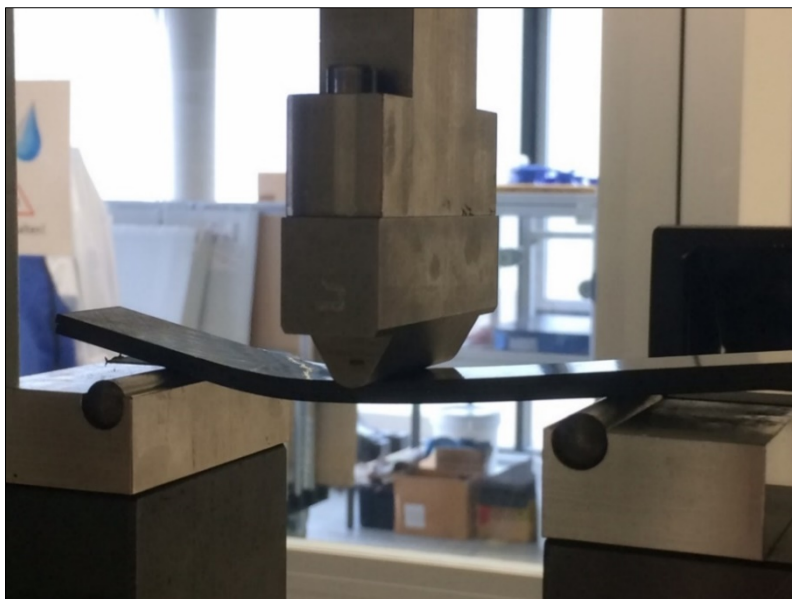


Abb. 117 ENF-Versuchsaufbau (3-Punkt-Biegung)



### 7.3 XPS und ATR-FTIR

Das Funktionsprinzip der Röntgenphotonenelektronen-Spektroskopie, sowie notwendige Informationen zur Anlagentechnik sind in Abschnitt I, Kap. 7.4 erläutert.

Die Abgeschwächte-Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (**ATR-FTIR**) ist eine Untersuchungsmethode zur qualitativen Beurteilung von Molekülstrukturen und liefert Informationen über die chemische Zusammensetzung eines Materials [SET05]. Wie auch andere spektroskopische Methoden, nutzt das ATR-Verfahren die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Atomen und Molekülen [SET05], [WIN15]. Das Messprinzip beruht auf der Bestrahlung einer Probe mit Infrarotstrahlung im Bereich von  $1\text{ }\mu\text{m}$ -1mm [GÜL10]. Speziell bei der ATR-Methode wird dafür ein prismenförmiger Kristall mit hoher Brechkraft verwendet [FÜL02]. Stattfindende Absorptionsvorgänge führen zu Schwingungsanregungen von Molekülen, welche über das FTIR-Messsystem als Absorption der Strahlung im Infrarotspektrum ermittelt werden [BRU15]. Nach dem Durchgang des IR-Strahls durch die Probe ist eine Abschwächung des Strahls detektierbar und wird als Absorptionsbande im Spektrum festgehalten [SET05], [BRU15]. Die zur Schwingungsanregung benötigte Energie bzw. Frequenz ist charakteristisch für bestimmte funktionelle Gruppen innerhalb eines Moleküls [SET05]. Folglich lassen sich Molekülbindungen sowie Schwingungsarten einzelner Moleküle bestimmen [FÜL02]. Neben der reflektierten Strahlung kann außerdem die Durchlässigkeit (Transmission) der Probe festgestellt werden [GÜL10], [WIN14]. Sie definiert das Verhältnis der von der Probe durchgelassenen Strahlungsintensität mit der vor Eintritt in die Probe gemessenen Intensität und wird in % T angegeben. Komplexe Moleküle verfügen über viele Schwingungsmöglichkeiten, wobei zwischen Valenzschwingungen, Deformationsschwingungen und symmetrischen bzw. antisymmetrischen Schwingungen unterschieden wird. Valenzschwingungen bewirken eine Veränderung der Bindungslänge, bei Deformationsschwingungen ändert sich dagegen der Bindungswinkel [WIN14].

Ein IR-Spektrum besteht grundsätzlich aus zwei Bereichen. Bei hoher Energie, d.h. oberhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$  sind Absorptionsbande messbar, die einzelnen funktionellen Gruppen zugeordnet werden können. Der Bereich niedriger Energie (unterhalb  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) enthält viele verschiedene, für das Molekül charakteristische Banden und ist schwierig zu interpretieren [SET05], [BRU15].

Das Fourier-Transform-Spektrometer generiert die spektrale Information in Form eines Interferogramms und wandelt dieses mittels der mathematischen Fourier-Transformation in ein Spektrum um [SET05], [GÜL10]. Abb. 109 zeigt das Spektrum einer Plasma-unbehandelten CFK-Probe.

Die Vorteile der ATR-Methode im Vergleich zur herkömmlichen IR sind u. a. die einfache Probenvorbereitung und die zerstörungsfreie Messung. Nachteilig wirkt sich die geringere Genauigkeit/Empfindlichkeit auf die qualitative Molekülbestimmung aus. Anders als bei der Infrarotmessung, welche über eine höhere Schichtdicken erfolgt, beschränkt sich das ATR auf eine Eindringtiefe von mehreren Atomlagen und ist somit besonders für Untersuchungen von Probenoberflächen geeignet [FÜL02], [GÜL10].

## 8 Abbildungsverzeichnis Abschnitt III

Abb. 76 Adhäsionsmechanismen, angelehnt an [RAS12], [OTT17].....	125
Abb. 77 Reichweite und Bindungsenergien der Adhäsionsmechanismen, angelehnt an [BRO12], [RAS12], [FEL14] .....	126
Abb. 78 Übersicht der verschiedenen Adhäsionsmodelle, angelehnt an [HAB09], [BRO12], [FEL14].....	128
Abb. 79 Zugscherfestigkeit und Verformbarkeit verschiedener struktureller Klebstoffe, in Anlehnung an [RAS12] .....	132
Abb. 80 Reaktionsmechanismus des Epoxidharzklebstoffs, angelehnt an [HAB09], [HAB12].....	133
Abb. 81 Materialkennwerte der untersuchten Klebstoffe A und B, aus SDS entnommen .....	134
Abb. 82 Übersicht über Alterungsmechanismen in Klebverbindungen, angelehnt an [SWA99], [RAS12] ....	136
Abb. 83 Unterteilung der Versuche in Grundlagenuntersuchungen und mechanische Kennwerte.....	139
Abb. 84 Herstellung der Klebschichten zur Ermittlung der OFE.....	140
Abb. 85 Diffusionsschema der funktionellen Gruppen von der CFK-Oberfläche durch Klebschicht .....	140
Abb. 86 Klebstoff A: Aus OFE resultierendes Diffusionsmaximum bei 160 $\mu\text{m}$ .....	141
Abb. 87 Klebstoff B: Aus OFE resultierendes Diffusionsmaximum bei 160 $\mu\text{m}$ .....	142
Abb. 88 Klebstoff A: Veränderung der OFE in Abhängigkeit von der Lagerzeit in [h] .....	142
Abb. 89 Klebstoff A: Diffusionsverlauf für Schichtdicke 200 $\mu\text{m}$ .....	143
Abb. 90 Klebstoff A: Diffusionskurve für Schichtdicke 200 $\mu\text{m}$ .....	144
Abb. 91 Klebstoff A: Aus OFE resultierendes Diffusionsmaximum bei 200 $\mu\text{m}$ .....	144
Abb. 92 Vergleich Klebstoff A und Klebstoff B: Aus OFE resultierendes Diffusionsmaximum bei 160 und 300 $\mu\text{m}$ .....	145
Abb. 93 Klebstoff A: Veränderung der OFE nach Erreichen des Diffusionsmaximums bei 300 $\mu\text{m}$ Schichtdicke.....	146
Abb. 94 Klebstoff A: Diffusionsverlauf für Schichtdicke 1000 $\mu\text{m}$ .....	147
Abb. 95 Klebstoff A: Diffusionskurve für Schichtdicke 1000 $\mu\text{m}$ .....	147
Abb. 96 Klebstoff A: Aus OFE resultierendes Diffusionsmaximum bei 1000 $\mu\text{m}$ .....	148
Abb. 97 Prüfkörper für OFE-Messung mit Klebstoff A, gefüllt und ungefüllt.....	149
Abb. 98 Klebstoff A ungefüllt vs. gefüllt: Schichtdicke 200 $\mu\text{m}$ .....	150
Abb. 99 Diffusionsverlauf inklusive Messwerte der vier verschiedenen Klebschichtdicken (Klebstoff A, B)	151
Abb. 100 Diffusionsmodell inklusive Schichtdickenverlauf diffundierender Partikel .....	152
Abb. 101 Übersicht über die Prüfkörperanzahl der mechanischen Untersuchungen .....	154
Abb. 102 Ergebnisse der Zugscherfestigkeit ohne/mit Plasma .....	155
Abb. 103 Längenänderung und Scherwinkel dargestellt über Aramis 3D-Verformungsanalyse .....	156

### Abschnitt III

Abb. 104 Ergebnisse der 3D-Verformungsanalyse .....	157
Abb. 106 Einfluss der Plasmabehandlung auf die Bruchzähigkeit (DCB) .....	159
Abb. 107 Einfluss der Plasmabehandlung auf die Bruchzähigkeit (ENF).....	160
Abb. 108 XPS-Messungen der Klebstoff-Oberfläche.....	162
Abb. 109 Absorptionsspektrum Klebstoff A (200 µm) .....	164
Abb. 110 Schematische Darstellung einer Zugscherprobe nach DIN EN 1465, in Anlehnung an [DUN10] ...	167
Abb. 111 Verteilung der Zugscherkräfte in der Klebefuge, angelehnt an [POC12], [KOT13].....	168
Abb. 112 Zugscherprüfung mit Aramis 3D-Verformungsanalyse.....	169
Abb. 113 Beanspruchungsarten Mode I/II .....	170
Abb. 114 Schematische Darstellung des DCB-Tests nach ASTM D5528, angelehnt an [AST08], [MON16] ...	171
Abb. 115 DCB-Versuchsaufbau mit eingespannten Load-Blocks und Rissausbreitung durch das CFK .....	172
Abb. 116 Schematische Darstellung des ENF-Tests nach ASTM D7905, angelehnt an [AST14], [MON16]...	172
Abb. 117 ENF-Versuchsaufbau (3-Punkt-Biegung) .....	173

## 9 Literatur Abschnitt III

- [ABB10] K.J. Abbey, Advances in epoxy adhesives, in D.A. Dillard, Advances in structural adhesive bonding, Woodhead Publishing & CRC Press, Oxford, 2010
- [ADA14] K.M. Adamow, Einfluss von Wasser auf die Kohlenstofffaser/Epoxid-Polymermatrix Wechselwirkung, Dissertation, Universität Bremen, 2014
- [AIR15] Airbus Defence and Space GmbH, Spezifikation für pastenförmige Klebstoffe (Common key requirements for Airbus Group), 2015
- [ASH11] I.A. Ashcroft & J. Comyn, Effect of Water and mechanical Stress on Durability, in L.F.M. da Silva, Handbook of Adhesion Technology, Volume 2, Springer Verlag Berlin, 2011
- [AST08] ASTM-D5528, Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites, 2008
- [AST14] ASTM-D7905, Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites, 2014
- [BAL04] A. Baldan, Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment, Journal of Materials Science, Vol. 39, S.1-49, 2004
- [BIK67] J.J. Bikerman, Causes of Poor Adhesion – Weak Boundary Layers, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol.59, Nr.9, 1967
- [BIS93] C. Bischof, ND-Plasmatechnik im Umfeld der Haftungsproblematik bei Metall-Polymer-Verbunden, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1993
- [BLA11] B.R.K. Blackman, Fracture Tests, in L.F.M. da Silva, Handbook of Adhesion Technology, Volume 1, Springer Verlag Berlin, 2011
- [BOE15] R. G. Boemann et al., A practical Test Method for Mode I Fracture Toughness of Adhesive Joints with dissimilar Substrates, Oak Ridge National Laboratory, Engineering Technology Division, Tennessee, 2015
- [BRO00] H.R. Brown, Adhesion between Polymers and other Substances – A Review of Bonding Mechanism, Systems and Testing, Institute of Materials Engineering Australasia, Materials Forum, Vol. 24, S. 49-58, 2000
- [BRO10] W. Broughton, Improving bonding in hostile chemical environments, in D.A. Dillard, Advances in structural adhesive bonding, Woodhead Publishing & CRC Press, Oxford, 2010
- [BRO11] M. Brogly, Forces involved in Adhesion, in L.F.M. da Silva, Handbook of Adhesion Technology, Volume 1, Springer Verlag Berlin, 2011
- [BRO12a] W. Brockmann et al., Klebtechnik - Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren. 9th Edition, Wiley-Verlag Weinheim, 2012
- [BRO12b] W. Broughton, Environmental induced failure in fibre-reinforced plastics, in P. Robinson et al., Failure mechanism in polymer matrix composites, Woodhead Publishing Oxford, 2012
- [BRU57] N.A. De Bruyne, Klebtechnik – Die Adhäsion in Theorie und Praxis, Berliner Union Stuttgart, 1957
- [BRU15] S. Brunner, Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) in abgeschwächter Totalreflexion (ATR) und externer Reflexion (ER) an Kunststoffen, Seminararbeit, TU München, Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft, 2015
- [BUN05] A. Bunsell et al., Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials, Institute of Physics Publishing, Bristol, 2005
- [BUT13] H. J. Butt et al., Physics and Chemistry of Interfaces – Third, Revised and enlarged Edition, Wiley-VCH, 2013
- [CAR78] H.G. Carter, G. Kibler, Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion in Composite Resins, Journal of Composite Materials, Vol.12, Issue 2, S. 118-131, 1978

- [COM05a] J. Comyn, What are adhesives and sealants and how do they work? in R.D. Adams, Adhesive Bonding Technology – Science, Technology and applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2005
- [COM05b] J. Comyn, Environmental (durability) effects, in R.D. Adams, Adhesive Bonding Technology – Science, Technology and applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2005
- [CRO05] A. Crocombe, Stress Analysis, in R.D. Adams, Adhesive Bonding Technology – Science, Technology and applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2005
- [DAO09] B. Dao et al., Accelerated Aging Versus Realistic Aging in Aerospace Composite Materials. V. The Effects of Hot/Wet Aging in a structural Epoxy Composite, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 115, S. 901-910, 2009
- [DAV05] P. Davis, Bonding of composites, in R.D. Adams, Adhesive Bonding Technology – Science, Technology and applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2005
- [DEC86] DECHEMA Monographien Band 108 – Fertigungssystem Kleben, Vorträge der Fachtagung vom 24.-26.09.1986, VCH-Verlag Frankfurt a. Main, 1986
- [DEL15] DELO Industrie-Klebstoffe GmbH, Bond it – Nachschlagewerk zur Klebtechnik, 2015
- [DEL17] DELO Industrie Klebstoffe Windach, Diskussion mit T. Anselment und K. Raucheisen über RTM6, Diffusion in polymeren Werkstoffen, Klebstoffbestandteile, Füllstoffe, Feb. 2017
- [DEP02] Department of Defence, U.S. Army Research Laboratory, Weapons and Materials Research Directions, Composite Materials Handbook, Vol. 3, Polymer Matrix Composites – Materials, Usage, Design, and Analysis, Philadelphia, 2002
- [DIL05] D.A. Dillard, Fracture mechanics of adhesive bonds, in R.D. Adams, Adhesive Bonding Technology – Science, Technology and applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2005
- [DIL10] D.A. Dillard, Improving adhesive joint design using fracture mechanics, in D.A. Dillard, Advances in structural adhesive bonding, Woodhead Publishing & CRC Press, Oxford, 2010
- [DIN09] DIN EN 1464, Klebstoffe – Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebung, Normenausschuss für Materialprüfung, 2009
- [DÖR73] W. Döring, Atomphysik und Quantenmechanik, Band I – Grundlagen, De Gruyter Verlag, 1973
- [DUN10] B. Duncan, Developments in testing adhesive joints, in D.A. Dillard, Advances in structural adhesive bonding, Woodhead Publishing & CRC Press, Oxford, 2010
- [DYC72] G.A. Dyckerhoff, Über den Einfluss der Grenzflächenspannung auf die Haftfestigkeit, Zeitschrift "Die angewandte molekulare Chemie", S. 169-185, 1972
- [EHR90] G. Ehrenstein, B. Etmanski, Zuverlässigkeit von Oberflächenspannungsmessverfahren zur Vorhersage der Haftfestigkeit von Kunststoffklebverbindungen, Tagungsband Konstruktives Kleben, Paderborn, 1990
- [EYE08] P. Eyerer et al., Polymer Engineering – Technologien und Praxis, Springer Verlag Berlin, 2008
- [FEL14] K. Feldmann, et al., Handbuch Fügen, Handhaben und Montieren, Hanser Verlag München, 2014
- [FER15] P. Fernandes et al., Durability of an epoxy adhesive and a CFRP laminate under different exposure conditions. SMAR 2015 – Third Conference on Smart Monitoring, Assessment and Rehabilitation of Civil Structure, S. 1-8, 2015
- [FLE10] W. Fleischmann, Strukturelles Kleben, 2010, [https://www.fast.kit.edu/download/Downloads/Leichtbautechnologie/Strukturelles\\_Kleben\\_100625.pdf](https://www.fast.kit.edu/download/Downloads/Leichtbautechnologie/Strukturelles_Kleben_100625.pdf), 21.10.2016
- [FRI12] J. Friedrich, The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces, Wiley-VCH-Verlag, 2012
- [FÜL02] M. Fülleborn, Zeitaufgelöste FTIR Transmissions-und ATR-Spektroskopie von Flüssigkristallen im elektrischen Feld, Dissertation, Universität Essen, 2002
- [GAR88] A. Garton et al., The Crosslinking of Epoxy Resins at Interfaces. V. Amine-cured Resins at Carbon and Graphite Surfaces, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 26, S. 1377-1391, 1988

- [GIE01] G. Gierenz et al., Adhesives and adhesive tapes, Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2001
- [GLE04] H. Gleich, Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie, Dissertation, Universität Duisburg, 2004
- [GOM09] GOM GmbH, Materialprüfung/Materialanalyse – Nietverbindung unter Belastung, [http://www.gom.com/fileadmin/user\\_upload/industries/rivets\\_DE.pdf](http://www.gom.com/fileadmin/user_upload/industries/rivets_DE.pdf), 2009
- [GOM17] GOM GmbH, Aramis 3D-Bewegungs- und –Verformungssensor, <http://www.gom.com/de/messsysteme/aramis.html>, 15.02.2017
- [GRE15] W. Grellmann, S. Seidler, Kunststoff-Prüfung, 3. Auflage, Hanser-Verlag München, 2015
- [GUI92] A. Guiner et al., Die physikalischen Eigenschaften von Festkörpern, Hanser Verlag, 1992
- [GÜL10] J. Güldenhaupt, ATR-FTIR-spektroskopische Untersuchungen von membrangebundenem RAS, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2010
- [HAA13] G.L. De Haas-Lorentz, Die Brownsche Bewegung und einige verwandte Erscheinungen, Die Wissenschaft Band 52, Braunschweig, 1913
- [HAB09] G. Habenicht, Kleben – Grundlagen, Technologien, Anwendungen, 6th Edition, Springer Verlag Berlin, 2009
- [HAB12] G. Habenicht, Kleben – erfolgreich und fehlerfrei, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012
- [HAR86] L.J. Hart-Smith, Adhesively bonded joints for fibrous composite structures, International Symposium on Joining and Repair of fibre-reinforced plastics, London, 1986
- [HAE91] R. Haefner, Oberflächen-und Dünnschicht-Technologie, Teil II (Oberflächenmodifikation durch Teilchen und Quanten), Springer-Verlag, 1991
- [HAY04] M. von Hayek-Boelingen, Wege zum Kontaminationstoleranten Kleben, Dissertation, Fakultät für Luft-und Raumfahrttechnik, Universität der Bundeswehr, München, 2004
- [HEN91] M. Henzler et al., Universität Hannover, Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner Verlag Stuttgart, 1991
- [HEN92] O.D. Hennemann et al., Handbuch Fertigungstechnologie Kleben – Forschungsergebnisse aus dem BMFT-Verbundprojekt, IFAM Bremen, Hanser Verlag, München, 1992
- [HOF15] H. Hofmann et al., Verfahren in der Beschichtungs-und Oberflächentechnik, Hanser Verlag, München, 2015
- [HUK13] P. Huke et al., Qualitätssichere Klebverbindungen mittels prozessintegrierte ZfP, DGZfP Jahrestagung, MI.3C.3, S. 1-10, 2013
- [HUT98] J.W. Hutchinson et al, Interface strength, work of adhesion and plasticity in the peel test, International Journal of Fracture Vol. 93, S. 315-333, 1998
- [KAT11] Ch. V. Katsiropoulos et al., Fracture toughness and shear behavior of composite bonded joints based on a novel aerospace adhesive, Composite: Part B, 2011
- [KEL05] E.J.C. Kellar, Joining similar and dissimilar materials, in R.D. Adams, Adhesive Bonding Technology – Science, Technology and applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2005
- [KIN80] A.J. Kinloch, The science of adhesion – Part 1: Surface and interfacial aspects, Journal of Materials Science 15, S.2141-2166, 1980
- [KRÜ80] R. Krüger, Haftungsbestimmende Einflussgrößen beim Lackieren und Kleben von Thermoplasten, Dissertation, RWTH Aachen, 1980
- [KUM12] M. Kumosa et al., The effects of atmospheric aging on a hybrid polymer matrix composite, Journal of Composite Science and Technology, Vol. 72, S. 1803-1811, 2012
- [LAF12] M.J. Laffan, Testing the toughness of polymer matrix composites, in P. Robinson et al., Failure mechanism in polymer matrix composites, Woodhead Publishing Oxford, 2012
- [LAN16] I. Langmuir, The constitution of Liquids with especial reference to surface tension phenomena, Journal of Metallurgical and Chemical Engineering, Vol. 15, No. 8, 1916, in The collected works of Irving Langmuir, Vol. 8, Properties of Matter



- [LAN17] I. Langmuir, The shapes of group molecules forming the surface and liquids, Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. III, Nr. 251, 1917
- [LAN33] I. Langmuir, The collected works of Irving Langmuir, Surface Phenomena, Vol.9, verschiedene Paper aus den Jahren 1918-1938, Editor C. Guy Suits, General Electric Co.
- [LAU16] G. J. Lauth et al., Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide, Springer Spektrum, 2016
- [LEE80] L.H. Lee, Adhesion and Adsorption of Polymers, Plenum Press New York, 1980
- [LEE09] J.H. Lee et al., Effects of reactive gas on shear and fracture behaviors of plasma-treated polyethylene/steel joints, Journal of Applied Surface Science, Nr. 256, S. 876-883, 2009
- [LEN31] J.E. Lennard-Jones, Cohesion, The Proceedings of the Physical Society, Vol.43, Part 5, Nr. 240, 1931
- [LÜT01] H. Lüth, Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films, Fifth Edition, Springer Verlag, 2001
- [MET16] N. Metzler, Fügetechnik Faserverbundhybridwerkstoffe, Kapitel 4 – Kleben, Vorlesung Universität Augsburg, 2016
- [MIT61] F. Mittrop, Beitrag zum Festigkeitsverhalten von Metallverklebungen, Industrie-Anzeiger 83 (1961)
- [MOO14] J. Moosburger-Will et al., Physical Aging of partially crosslinked RTM6 Epoxy Resin, Journal of Applied Polymer Science, 2014
- [MON16] A. Monden, Adhäsion zwischen epoxidharzbasiertem CFK und oberflächenmodifiziertem Stahl: Grenzschichtversagen von Hybridlaminaten unter Mode I, Mode II und Mixed-Mode-Belastung, Dissertation Universität Augsburg, 2016
- [MÜL09] B. Müller, Additive kompakt, Vincentz Network Hannover, 2009
- [NEO96] P. Neogi, Diffusion in Polymers, Universität Missouri, Marcel Dekker Inc., 1996
- [NIK05] D. Nikolova, Charakterisierung & Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund, Dissertation, Technische Fakultät der Universität Halle, 2005
- [ONU08] H. Onusseit, Praxiswissen Klebtechnik, Band 1, Grundlagen, Verlagsgruppe Hüthig, Jehle, Rehm, Heidelberg, 2008
- [OTT17] F. Otto, Charakterisierung struktureller Klebstoffe für die Eignung bei RTM6-Matrixverbundwerkstoffen, Masterarbeit, Universität Augsburg, 2017
- [PAC11] D. Packham, Theories of fundamental adhesion, in L.F.M. da Silva, Handbook of Adhesion Technology, Volume 1, Springer Verlag Berlin, 2011
- [PAL94] G.R. Palmese et al., Kinetic and Thermodynamic Considerations regarding Interphase Formation in Thermosetting Composite Systems, Journal of Adhesion, Vol.44, S. 29-49, 1994
- [PEI13] H. Peiffer, Oberflächenbehandlung von Kunststoffen, Vorlesungsskript WS2013, Hochschule Hof, 2013
- [POC12] A. V. Pocius, Adhesion and Adhesives Technology – An Introduction, 3. Auflage, Hanser Verlag, 2012
- [PRÖ13] M. Pröbster, Elastisch Kleben, aus der Praxis für die Praxis, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2013
- [PSM17] Polymer Service GmbH Merseburg, [http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/ Interlaminae\\_Scherfestigkeit](http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Interlaminae_Scherfestigkeit), aufgerufen am 09.08.2017
- [RAS90] M. Rasche, Der Zugscherversuch in der Klebtechnik, Adhäsion Heft 11, S. 36-43, 1990
- [RAS12] M. Rasche, Handbuch Klebtechnik, Carl Hanser Verlag München, 2012
- [SAL00] G. Sala, Composite Degradation due to fluid absorption, Composites: Part B, Vol. 31, S. 357-373, 2000
- [SAN11] E. Sancaktar, Classification of Adhesive and Sealant Materials, in L.F.M. da Silva, Handbook of Adhesion Technology, Volume 1, Springer Verlag Berlin, 2011



- [SCH83] W. Schatt, Einführung in die Werkstoffwissenschaft, Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1983
- [SCH15] T.A. Schmid Fuertes et al., Bonding of CFRP primary aerospace structures – discussion of the certification boundary conditions and related technology fields addressing the needs for development, Journal of Composite Interfaces, Vol.22, Nr.8, S.795-808, 2015
- [SET05] P. Setz, Infrarotspektroskopie mit modernen FT-IR Spektrometern, Praktikumsanleitung ETH Zürich, 2005
- [SHA72] L.H. Sharpe, The Interphase in Adhesion, Journal of Adhesion, Vol. 4, S. 51-64, 1972
- [SIL10] L.F.M. Da Silva, Improving bonding at high and low temperatures, in D.A. Dillard, Advances in structural adhesive bonding, Woodhead Publishing & CRC Press, Oxford, 2010
- [SIL11] L.F.M da Silva, Failure Strength Tests, in Handbook of Adhesion Technology, Volume 2, Springer Verlag Berlin, 2011
- [SIM06] R. Simon, Einführung in die Bruchmechanik, Vorlesung Materialwissenschaft – H2a, Lehrstuhl Keramische Werkstoffe, Universität Bayreuth, SS 2006
- [SMO13] M. von Smoluchowski, Über Brownsche Molekularbewegung unter Einwirkung äußerer Kräfte und deren Zusammenhang mit der verallgemeinerten Diffusionsgleichung, Göttinger Vorträge über kinetische Theorie der Materie, 1913
- [SON77] H. Sonntag, Lehrbuch der Kolloidwissenschaften, VEB Verlag Berlin, 1977
- [STE81] G.C. Stevens, Cure Kinetics of a low Epoxide/Hydroxyl Group-Ratio Bisphenol A Epoxy Resin-Anhydride System by Infrared Absorption Spectroscopy, Journal of Applied Polymer Science, Vol.26, Issue 12, S.4259-4278, 1981
- [SWA99] G.M. Swallowe, Mechanical Properties and Testing Polymers, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999
- [THO13] M. Thomas et al., Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers – Relevance to Adhesion, Wiley Scrivener Publishing Canada, 2013
- [TSE13] K.I. Tserpes et al., Adhesive bonding of composite aircraft structures: Challenges and recent developments, Science China: Physics, Mechanics & Astronomy, Vol. 57, No. 1, S.2-11, 2014
- [TSO12] T.K. Tsotsis, Considerations of failure mechanism in polymer matrix composites in the design of aerospace structures, in P. Robinson et al., Failure mechanism in polymer matrix composites, Woodhead Publishing Oxford, 2012
- [TOM28] G.A. Tomlinson, Molecular Cohesion, The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, Series 7, Vol.6, Issue 37, 1928
- [WAN06] B. Wan et al., The Effect of the Presence of Water on the Durability of Bond between CFRP and Concrete. Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 25, S. 875-890, 2006
- [WET13] M. Wetzal et al, Sensitivity of double cantilever beam test to surface contamination and surface pretreatment, , International Journal of Adhesion & Adhesive Nr.46, S. 114-121, 2013
- [WIN14] D. Winklmaier, Skript Physikalisches Praktikum, Universität Bremen, 2014
- [WU72] S. Wu, Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion, Journal of Adhesion, Vol. 5, S. 39-55, 1972
- [WU82] S. Wu, Polymer Interface and adhesion, Marcel Dekker Inc. New York, 1982
- [ZEP91] G. Zeppenfeld, Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie, Fachbuchverlag Leipzig, 1991
- [ZWI17] Zwick Roell GmbH & Co. KG Ulm, <https://www.zwick.de/composites/scherversuche/> interlaminare-scherfestigkeit-ilss, aufgerufen am 09.08.2017

## Zusammenfassung

Um die Anforderungen an Umweltverträglichkeit und ökonomische Leistungsstandards gleichzeitig vereinen zu können, liegt die Zukunft des Flugzeugbaus neben der Erforschung neuer Werkstoffe und deren Kombinationen, in der Weiterentwicklung modernster Fügetechnologien. Ein großes Potential bietet in diesem Zusammenhang die Klebtechnologie, welche vielseitige Optimierungsmöglichkeiten bereithält. Von der Auswahl der Klebstoffbeschaffenheit über die Art und Weise der Fügepartner-Vorbehandlung lassen sich umfangreiche Modifizierungsmaßnahmen realisieren. So bieten diverse Vorbehandlungsverfahren individuelle Adhäsionsqualitäten behandelter Oberflächen. Auch der Zusatz chemischer, haftvermittelnder Substanzen beeinflusst maßgeblich die Güte der Verbundfestigkeit und dessen Beständigkeit. Daher wird zukünftig die Herausforderung darin liegen, die bestmögliche Methode für den jeweiligen Werkstoff sowie den spezifischen Anwendungsfall zu definieren.

Zu diesem Zweck beschäftigte sich die vorliegende Dissertation mit einer Materialkombination aus luftfahrt-zertifizierten Fasern mit dem Matrixwerkstoff RTM6. Neben den gängigen Vorbehandlungsmethoden der Luftfahrtindustrie, wurde der Fokus auf die Aktivierung mittels Atmosphärendruckplasma gerichtet, wobei auch die Niederdruckplasmabehandlung als Vergleich herangezogen wurde. Zusätzlich zur Plasmaaktivierung wurden zwei geeignete Haftvermittler getestet und auf Eignung für das betreffende Material beurteilt. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Auswahl und Untersuchung eines neuen, geeigneten kalthärtenden 2k-Epoxidklebstoffs und die Gegenüberstellung mit einem bereits in der Anwendung befindlichen Material. Zerstörende mechanische Prüfungen kamen zum Einsatz, um den Effekt der unterschiedlichen Oberflächenbehandlungsmethoden auf die Höhe und Qualität der Verbundfestigkeit sichtbar zu machen. Weiterhin sollten die dafür verantwortlichen chemisch-physikalischen Reaktionen im Grenzflächenbereich der Verklebung eingehend untersucht werden und hierdurch das Verständnis für die zugrundeliegenden Mechanismen hoher Verbundfestigkeiten erweitern.

Die Ergebnisse zeigten für beide Klebstoffe allesamt eine signifikante Verbesserung der mechanischen Werkstoffeigenschaften unter Plasmaeinsatz. Sowohl die Zugscherfestigkeit als auch die bruchmechanischen Eigenschaften ließen sich jeweils um 30-1200 % erhöhen. Dieses war auf den deutlichen Anstieg der Oberflächenenergie des aktivierten CFK zurückzuführen. Beachtenswert waren die Auswirkungen der Plasmabehandlung auf die Versagensart der mechanischen Prüfkörper. Unbehandelte Proben zeigten durchgehend Adhäsionsbrüche, das bedeutet, das schwächste Glied der Fügeverbindung stellte die Grenzfläche CFK – Klebstoff dar. Dagegen wiesen alle plasmabehandelten Prüfkörper Fügeeteilbrüche auf. Die Versagensursache war hier nicht die Grenzfläche, sondern das CFK-Material. Die einzelnen Abschnitte der Arbeit lieferten folgende Erkenntnisse:

Beide Oberflächenbehandlungsmethoden – Niederdruck- und Atmosphärendruckplasma – bewirkten an dem untersuchten RTM6-CFK vergleichbare Oberflächenenergien von  $\sim 80$  mN/m. Die polaren Anteile des unbehandelten CFK konnten von dem Ausgangswert 3,46 mN/m auf 31 mN/m nach der Optimierung der Plasmaparameter gesteigert werden, welches eine Erhöhung des polaren Oberflächenenergieanteils um  $\sim 795$  % darstellt. Ob sich die Oberflächenenergie durch eine Plasmabehandlung weiter erhöhen lässt, ist aufgrund der Polarität des Messmediums Wasser mit 72,8 mN/m nicht feststellbar. Nur der Einsatz einer Messflüssigkeit mit wesentlich höherer Oberflächenenergie (z.B. Quecksilber mit 484 mN/m) würde eine Aussage darüber liefern. Begleitend zu den Oberflächenenergiemessungen wurden die Vorbehandlungsmethoden, Reinigung mittels Druckluft, Isopropanol bzw. Anschleifen, als ein der Aktivierung vorhergehender Schritt betrachtet. Aus diesen Untersuchungen ergab sich das Resultat, dass eine Reinigung vor einer Plasmaaktivierung nicht erforderlich ist und darüber hinaus einen destruktiven Effekt auf den polaren Oberflächenenergie

gieanteil ausübt (**Abschnitt I**). Die Zugscherprüfungen mit den vor der Verklebung behandelten Haftvermittlern lieferten die Erkenntnis, dass eine Kombination von Haftvermittler plus Plasmaaktivierung ein Überfluss an grenzflächenaktiven Bestandteilen darstellt und demzufolge die Höhe der mechanischen Kennwerte reversibel beeinflusst. Der silanbasierte Haftvermittler führte im Vergleich zu den unbehandelten Klebstoffproben lediglich zu einem Anstieg der Zugscherfestigkeit um 8 %. Das ketonbasierte Material reduzierte die Ausgangswerte hingegen deutlich und scheint für die Anwendung bei CFK ungeeignet. Die alleinige Atmosphärendruckplasmabehandlung der CFK-Proben dagegen bewirkte eine Zunahme der Zugscherfestigkeit um 77 % und veränderte die Versagensart der Prüfkörper von Adhäsionsbrüchen hin zu Brüchen der Fügeteile. Das Ziel der Oberflächenbehandlung verklebter Fügepartner, nämlich die Verbundfestigkeit bis zur erreichbaren Materialfestigkeit des CFK zu steigern, wurde damit erreicht (**Abschnitt II**). Die Untersuchung der Diffusionsphänomene schaffte ein tiefergehendes Verständnis für die komplexen chemisch-physikalischen Wechselwirkungsreaktionen innerhalb einer amorphen Klebstoffschicht. So ist beispielsweise der Anteil diffundierender Moleküle oder funktioneller Gruppen unabhängig von der Klebschichtdicke und wird lediglich durch die Menge an adsorbierten Bestandteilen in der Grenzfläche zwischen CFK und Klebstoff vorgegeben. Dementsprechend finden stets äquivalente Reaktionen und Änderungen des stöchiometrischen Gleichgewichts statt. Die bruchmechanischen Tests zeigten fortwährend signifikante Erhöhungen der mechanischen Eigenschaften plasmabehandelter Prüfkörper. Durch die Aktivierung profitierten die Zugscherproben von einem Anstieg der Zugscherfestigkeit um 50-100 %. Die Energiefreisetzungsrate bzw. Bruchzähigkeit konnte bei den DCB-Tests um 500-1200 % und bei den ENF-Tests um 30-150 % gesteigert werden. Wie auch bereits bei dem in Abschnitt II untersuchten Klebstoff, veränderten sich die Bruchbilder beider Klebstoffe von einem Adhäsionsbruch der unbehandelten Proben zu einem Fügeteilbruch der plasmaaktivierten Prüfkörper. Die Untersuchungen des Alterungsverhaltens machten ersichtlich, dass eine Plasmabehandlung auch nach einer Langzeitbewitterung um 70 % höhere Zugscherfestigkeiten gewährleistet und damit eine höhere Tragfähigkeit und Zuverlässigkeit der gealterten Verklebung garantiert (**Abschnitt III**).

Erklären lassen sich die angeführten Resultate anhand Abbildung II (S. 185). Die Abbildung verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der erfolgten Oberflächenmodifizierung und der daraus resultierenden Verbundfestigkeit. Außerdem wird ersichtlich, wie sich chemisch-physikalische Wechselwirkungsprozesse auf die Qualität von Adhäsion und Kohäsion auswirken.

Beginnend bei den Vorbehandlungsverfahren, beeinflusst die mechanische Aufrauung über Schleifen oder Abreißgewebeeinsatz die Benetzbarkeit der Fügepartneroberfläche, welches einen direkten Einfluss auf die Adhäsionseigenschaften ausübt. Physikalische und chemische Verfahren, also Plasmabehandlung und die Verwendung von Haftvermittlern, greifen in die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an der Fügepartner-grenzfläche ein. Für das Beispiel der betrachteten Fügeverbindung bedeutet dieses, dass die über die Plasmaaktivierung eingebrachten Atome, Moleküle oder funktionelle Gruppen sich entweder an der CFK-Oberfläche anbinden oder, wenn dort nicht ausreichend freie Plätze verfügbar sind, an der Klebstoff-Oberfläche. Es finden zunächst Diffusionsprozesse im Grenzflächenbereich statt. Physisorptive Wechselwirkungen und anschließend einsetzende Chemisorptionsprozesse ermöglichen Reaktionen mit Klebstoff-Additiven und bewirken ein chemisches- und thermodynamisches Ungleichgewicht, wodurch Diffusionsvorgänge in das Materialinnere ausgelöst werden. Diese Volumendiffusionen üben einen unmittelbaren Einfluss auf die Kohäsion des Klebstoffs aus, welches zu einer Steigerung der inneren Materialfestigkeit führt. Zudem verändern die eingebrachten funktionellen Gruppen die Materialeigenschaften des Klebstoffs. Auf der anderen Seite führen Diffusionsprozesse in den Fügepartner-grenzflächen zu einer Veränderung der Benetzbarkeit des CFK. Die Adhäsionsqualität wird durch diesen Aspekt erheblich beeinflusst. Letztendlich wird die Haftfestigkeit eines Verbundes durch das Zusammenspiel von Adhäsions- und Kohäsionseigenschaften der Fügepartner vorgegeben. Es ist daher nicht ausreichend, ausschließlich eine hochwertige Adhäsion anzustreben, sondern zusätzlich muss auch die innere Materialfestigkeit in angemessener Höhe vorliegen. Nur beide Eigenschaften zusammen können eine maximale Verbundfestigkeit dauerhaft garantieren.

Die angeführten Erkenntnisse lassen es zu, ein Verständnis für die stattfindenden Reaktionen zwischen CFK und Klebstoff aufzubauen, sowie die durch Plasma induzierten Grenzflächenphänomene und deren Auswirkungen auf die mechanischen Füge Teileigenschaften nachvollziehbar und nutzbar zu machen. Zukünftig trägt die Einsicht in diese Thematik zu weiteren erfolgversprechenden Fortschritten im Bereich der Klebtechnologie, der Festkörperphysik amorpher Werkstoffe sowie den ingenieurwissenschaftlichen Anwendungen bei. Verfahren wie Lackieren, Beschichten, Schweißen und das Verkleben artverschiedener Werkstoffe können mit höherer Prozesssicherheit und Qualität umgesetzt werden. Die Notwendigkeit, Klebverbindungen einer zerstörungsfreien Prüfung zu unterziehen, erübrigt sich, wenn Wechselwirkungsreaktionen zwischen Fügepartnern auf molekularer Ebene gezielt eingesetzt werden. Dafür sollen die Resultate der vorliegenden Arbeit den Anstoß liefern.

Detaillierte Beschreibungen der Ergebnisse lassen sich den sechsten Kapiteln der jeweiligen Abschnitte entnehmen.

Mittels der Optimierung der Plasmabehandlungsparameter lässt sich eine maximal erreichbare Haftfestigkeit der Fügepartner erzielen. Schwieriger hingegen gestaltet sich die Beurteilung der daraus initiierten Grenzflächenreaktionen. Diese können zwar über die polaren Anteile der Oberflächenenergiemessungen quantitativ erfasst werden, eine vollständige qualitative Bestimmung der beobachteten Phänomene und deren Auswirkungen sind mit den derzeit verfügbaren analytischen Methoden entweder schwer zugänglich oder gar nicht möglich. Es erfordert daher unter Zusammenarbeit verschiedenster naturwissenschaftlicher Disziplinen die Neuentwicklung eines präzisen Analyseverfahrens für die Detektion funktioneller, polarer Bestandteile auf molekularer Ebene. Vielleicht stellt in diesem Sinne auch das neu entwickelte Verfahren des X-Ray Free-Electron Laser (European XFEL), welches chemische Molekülreaktionen und atomare Verbindungsbildungen über Röntgenlaserblitze ermittelt, eine vielversprechende Untersuchungsmethode dar. Die beschriebenen Diffusionsphänomene müssen außerdem anhand weiterer Werkstoffe überprüft und belegt werden. Überdies kann unter Zuhilfenahme der gewonnenen Erkenntnisse, die Aufstellung einer theoretischen Berechnungsgrundlage der Diffusion durch amorphe Polymere als zusätzlicher Beweis der beschriebenen Phänomene dienen.

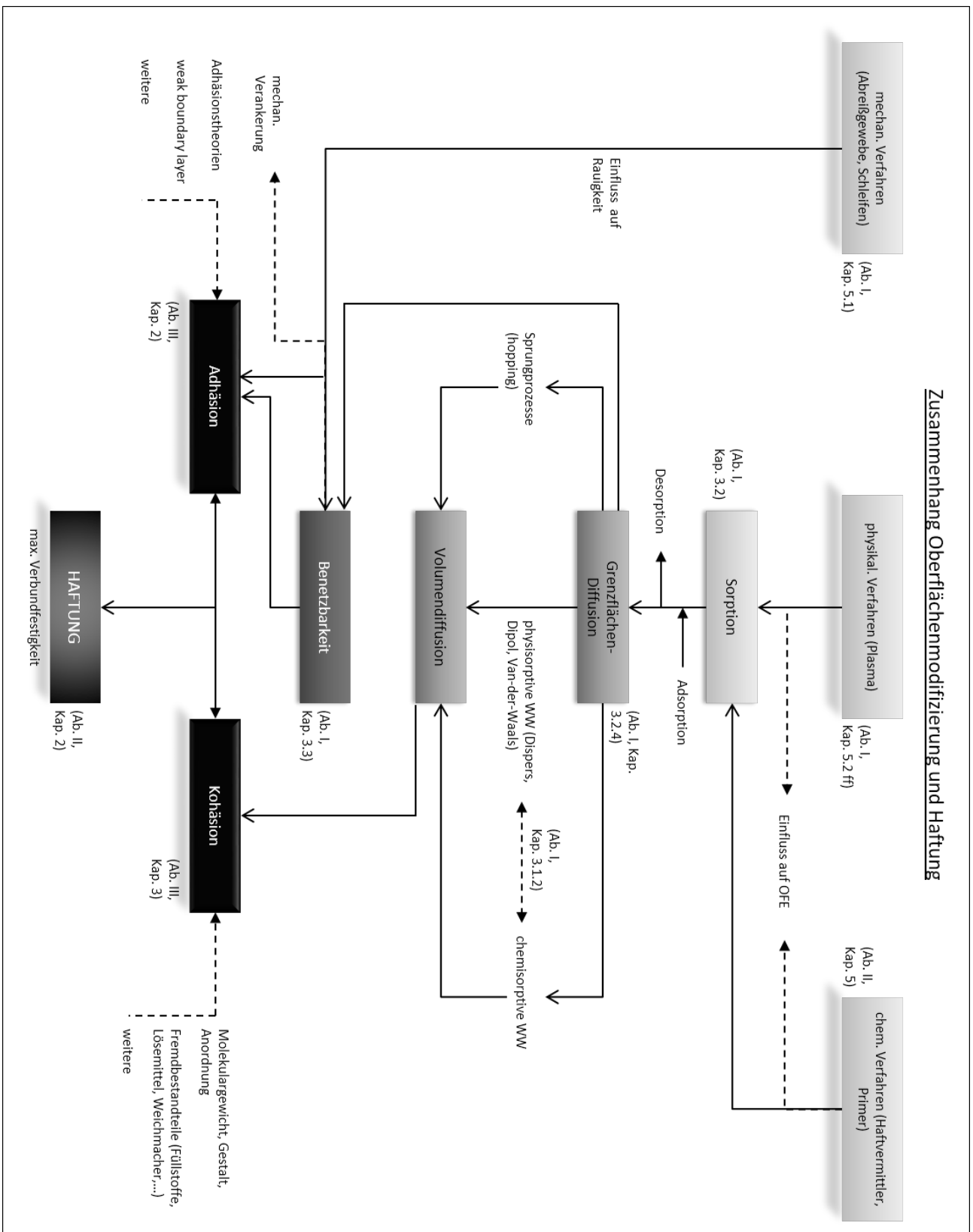


Abbildung II Zusammenhang zwischen Oberflächenmodifizierung und Haftung

## Literatur

- [ABB10] K.J. Abbey, Advances in epoxy adhesives, in D.A. Dillard, Advances in structural adhesive bonding, Woodhead Publishing & CRC Press, Oxford, 2010
- [AIRO5] Airbus S.A.S., Aircraft Characteristics – Airport and Maintenance Planning, 2005, [http://www.airbus.com/fileadmin/media\\_gallery/files/techdata/AC/Airbus-AC-A350-Apr15.pdf](http://www.airbus.com/fileadmin/media_gallery/files/techdata/AC/Airbus-AC-A350-Apr15.pdf), 12.12. 2016
- [BRE16] U.P. Breuer, Commercial Aircraft Composite Technology, Springer International Publishing, Schweiz, 2016
- [BRO12] W. Brockmann et al., Klebtechnik - Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren. 9th Edition, Wiley-Verlag Weinheim, 2012
- [BUN05] A. Bunsell et al., Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials, Institute of Physics Publishing, Bristol, 2005
- [DEP02] Department of Defence, U.S. Army Research Laboratory, Weapons and Materials Research Directions, Composite Materials Handbook, Vol. 3, Polymer Matrix Composites – Materials, Usage, Design, and Analysis, Philadelphia, 2002
- [EHR04] G. Ehrenstein, Handbuch Kunststoffverbindungstechnik, Hanser Verlag München, 2004
- [EUR01] European Aeronautics, A Vision for 2020. Meeting society's needs and winning global leadership. Report of the Group of Personalities, 2001, [http://www.acare4europe.org/sites/acare4europe.org/filesdocument/Vision%202020\\_0.pdf](http://www.acare4europe.org/sites/acare4europe.org/filesdocument/Vision%202020_0.pdf), 13.12.2016
- [EUR11] European Commission, Flightpath 2010 – Europe's Vision for Aviation. Report of the High Level Group on Aviation Research, 2011, <http://ec.europa.eu/transport/sites/transport/files/modes/air/doc/flightpath2050.pdf>, 05.12.2016
- [FED98] Federal Aviation Regulation: Part 25 Airworthiness standards: Transport category airplanes, 1998, <http://lessonslearned.faa.gov/Comet1/25.571.pdf>, 09.12.2016
- [FEL14] K. Feldmann, et al., Handbuch Fügen, Handhaben und Montieren, Hanser Verlag München, 2014
- [FER10] K.D. Fernholz, Bonding of polymer matrix composites, in D.A. Dillard, Advances in structural adhesive bonding, Woodhead Publishing & CRC Press, Oxford, 2010
- [FLI06] B. Flinn et al., The effect of peel-ply surface preparation variables on bond quality, DOT/FAA/AR-06/28, 2006
- [GUR16] Gurit – Verbundwerkstoffe für die Luftfahrt, <http://www.gurit.de/composite-materials-for-aerospace-and-spacecraft-structures.aspx>, 03.01.2017
- [HAR05] L.J. Hart-Smith, Aerospace adhesive characteristics required for design and analysis, in R.D. Adams, Adhesive Bonding Technology – Science, Technology and applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2005
- [HEN92] O.D. Hennemann et al., Handbuch Fertigungstechnologie Kleben – Forschungsergebnisse aus dem BMFT-Verbundprojekt, IFAM Bremen, Hanser Verlag, München, 1992
- [HEN11] F. Henning et al, Handbuch Leichtbau – Methoden, Werkstoffe, Fertigung, Hanser Verlag München, 2011
- [HIN13] M. Hinsch, J. Olthoff, Impulsgeber Luftfahrt – Industrial Leadership durch luftfahrtspezifische Aufbau-und Ablaufkonzepte, Springer Vieweg Verlag, Berlin, 2013
- [HEX16] Hexcel Composites, Produkt-und Sicherheitsdatenblatt Redux Serie 119, 2016
- [HOL13] J. Holtmannspötter et al., The Use of Peel Ply as a Method to create reproduceable but contaminated Surfaces for Structural Adhesive Bonding of Carbon Fiber Reinforced Plastics, The Journal of Adhesion, No. 8996-110, 2013
- [KIM03] J. Kim et al., Adhesion characteristics of carbon/epoxy composites treated with low-and atmospheric pressure plasma, Journal of Adhesion Science and Technology, 2003

- [KÖR15] T. Körwien, Identifikation von Schlüsselparametern für den Klebprozess, in Seminarreihe Hochleistungsstrukturen im Leichtbau, Hochschule München, 2016
- [NEI14] M. Neitzel et al., Handbuch Verbundwerkstoffe – Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung, Hanser Verlag, 2014
- [PAR05] S.-J. Park et al., Effect of Atmospheric Plasma Treatment of Carbon Fibers on Crack Resistance of Carbon Fibers-reinforced Epoxy Composites, Carbon Letters, Journal of Carbon Science, S. 106-110, 2005
- [PAU15] J. Paulo Davin, Machinability of Fibre-Reinforced Plastics, Verlag de Gruyter GmbH, Berlin, 2015
- [PHA05] M. Phariss et al., Evaluation of peel-ply materials on composite bond quality, SAMPE 2005 Fall Technical Conference, Seattle WA, 2005
- [RAS12] M. Rasche, Handbuch Klebtechnik, Carl Hanser Verlag München, 2012
- [SCH07] H. Schürmann, Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden, Springer Verlag Berlin, 2007
- [SCH13] D. Scholz, Hochschule für angewandte Wissenschaften Hamburg, Fachbereich Fahrzeugtechnik und Flugzeugbau, Skript zur Vorlesung Flugzeugsysteme, Version CC BY-NC-SA, 2013
- [SCH15] T.A. Schmid-Fuertes et al., Bonding of CFRP Primary structures – discussion of the certification boundary conditions and related technology fields addressing the needs for development, Composite Interfaces, S. 795-808, 2015
- [STE93] K.U. Stellbrink, Dimensionierung von Krafteinleitungen in FVW-Strukturen: Kleben, Nieten, Schlaufen, Band 12, Verlag DLR-Zentrale allgemeine Dienste, 1993
- [TSE13] K.I. Tserpes et al., Adhesive bonding of composite aircraft structures: Challenges and recent developments, Science China: Physics, Mechanics & Astronomy, Vol. 57, No. 1, S.2-11, 2013
- [UDA16] P. Udaya et al., Structural analysis of Aircraft fuselage splice joint, in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 149, No. 1, 2016
- [VER12] O. de Verclos et al., Toughened Epoxy Paste adhesive for aerospace application, Teilbericht aus EU-Projekt ABiTA, Schweiz, 2012
- [WAC09] G. Wachinger et al., New trends in CFRP treatment and surface monitoring for automated structural adhesive bonding, ICCM, 2009
- [WIE09] M. Wiedemann, Status der Anwendung und Produktionstechnik im Flugzeugbau, Braunschweig, 2009, <http://elib.dlr.de/61319/>, 27.10.2016
- [WOL10] R. Wolf et al., Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion, Scientific Research, 2010



